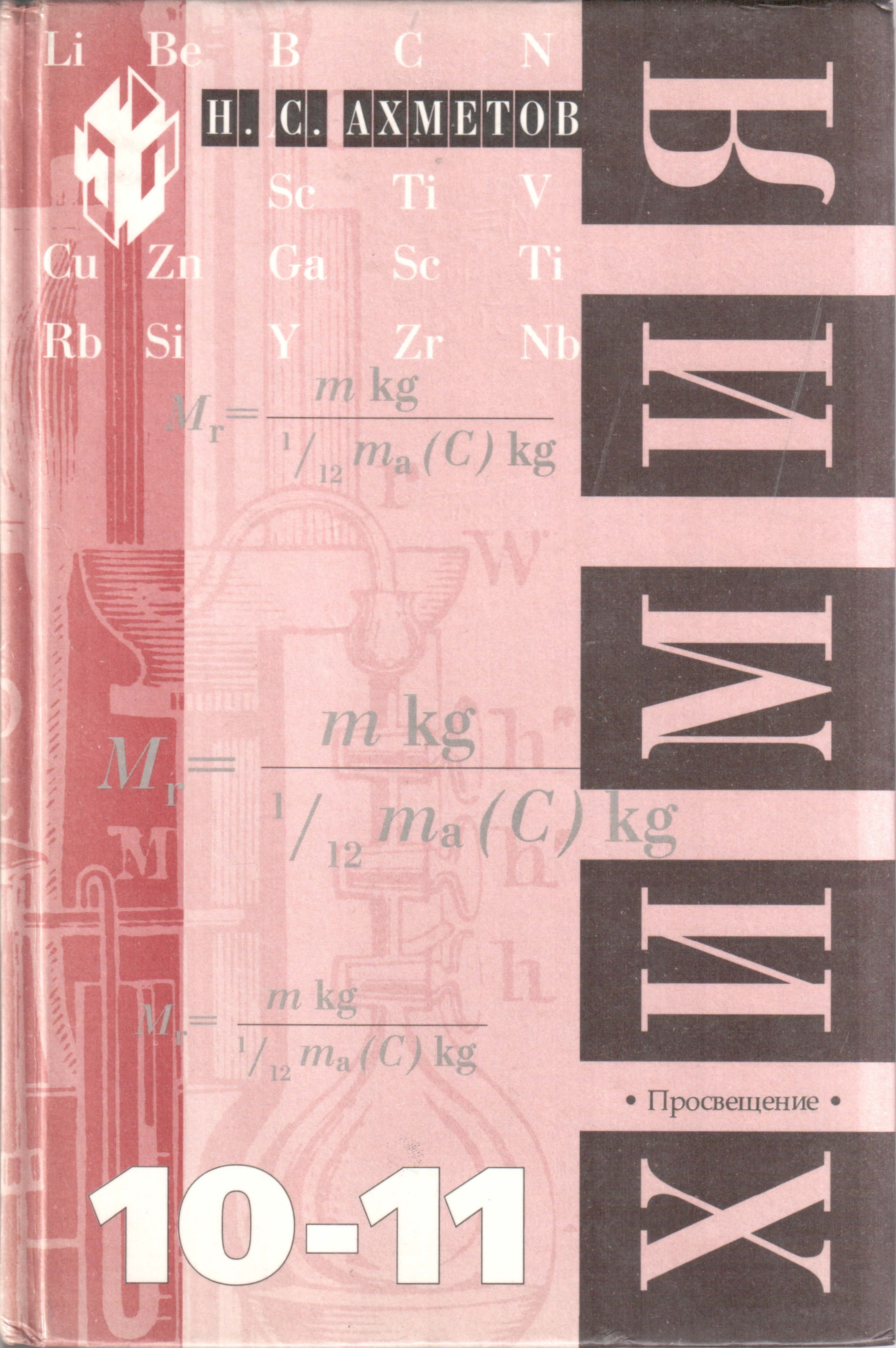

Li Be B C N
Н. С. АХМЕТОВ
Sc Ti V
Cu Zn Ga Sc Ti
Rb Si Y Zr Nb
$M_r = \frac{m \text{ kg}}{^1/_{12}\, m_a(C) \text{ kg}}$
$M_r = \frac{m \text{ kg}}{^1/_{12}\, m_a(C) \text{ kg}}$
$M_r = \frac{m \text{ kg}}{^1/_{12}\, m_a(C) \text{ kg}}$
ХИМИЯ
• Просвещение •
10-11



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
Ia IIa IIIб IVб Vб VIб VIIб VIIIб Iб IIб IIIa IVa Va VIa VIIa VIIIa
1 2 3 4 5 6 7
(H)
1 H 1,0079 $1s^1$ водород
2 He 4,00260 $1s^2$ гелий
3 Li 6,941 $2s^1$ литий
4 Be 9,01218 $2s^2$ бериллий
5 B 10,81 $2s^22p^1$ бор
6 C 12,011 $2s^22p^2$ углерод
7 N 14,0067 $2s^22p^3$ азот
8 O 15,9994 $2s^22p^4$ кислород
9 F 18,99840 $2s^22p^5$ фтор
10 Ne 20,179 $2s^22p^6$ неон
11 Na 22,98977 $3s^1$ натрий
12 Mg 24,305 $3s^2$ магний
13 Al 26,98154 $3s^23p^1$ алюминий
14 Si 28,086 $3s^23p^2$ кремний
15 P 30,97376 $3s^23p^3$ фосфор
16 S 32,06 $3s^23p^4$ сера
17 Cl 35,453 $3s^23p^5$ хлор
18 Ar 39,948 $3s^23p^6$ аргон
19 K 39,098 $4s^1$ калий
20 Ca 40,08 $4s^2$ кальций
21 Sc 44,9559 $3d^14s^2$ скандий
22 Ti 47,90 $3d^24s^2$ титан
23 V 50,9414 $3d^34s^2$ ванадий
24 Cr 51,996 $3d^54s^1$ хром
25 Mn 54,9380 $3d^54s^2$ марганец
26 Fe 55,847 $3d^64s^2$ железо
27 Co 58,9332 $3d^74s^2$ кобальт
28 Ni 58,70 $3d^84s^2$ никель
29 Cu 63,546 $3d^{10}4s^1$ медь
30 Zn 65,38 $3d^{10}4s^2$ цинк
31 Ga 69,72 $4s^24p^1$ галлий
32 Ge 72,59 $4s^24p^2$ германий
33 As 74,9216 $4s^24p^3$ мышьяк
34 Se 78,96 $4s^24p^4$ селен
35 Br 79,904 $4s^24p^5$ бром
36 Kr 83,38 $4s^24p^6$ криптон
37 Rb 85,4678 $5s^1$ рубидий
38 Sr 87,62 $5s^2$ стронций
39 Y 88,9059 $4d^15s^2$ иттрий
40 Zr 91,22 $4d^25s^2$ цирконий
41 Nb 92,9064 $4d^45s^1$ ниобий
42 Mo 95,94 $4d^55s^1$ молибден
43 Tc [97] $4d^55s^2$ технеций
44 Ru 101,07 $4d^75s^1$ рутений
45 Rh 102,9055 $4d^85s^1$ родий
46 Pd 106,4 $4d^{10}5s^0$ палладий
47 Ag 107,868 $4d^{10}5s^1$ серебро
48 Cd 112,40 $4d^{10}5s^2$ кадмий
49 In 114,82 $5s^25p^1$ индий
50 Sn 118,69 $5s^25p^2$ олово
51 Sb 121,75 $5s^25p^3$ сурьма
52 Te 127,60 $5s^25p^4$ теллур
53 I 126,9045 $5s^25p^5$ иод
54 Xe 131,30 $5s^25p^6$ ксенон
55 Cs 132,9054 $6s^1$ цезий
56 Ba 137,34 $6s^2$ барий
57 La* 138,9055 $5d^16s^2$ лантан
72 Hf 178,49 $5d^26s^2$ гафний
73 Ta 180,9479 $5d^36s^2$ тантал
74 W 183,85 $5d^46s^2$ вольфрам
75 Re 186,207 $5d^56s^2$ рений
76 Os 190,2 $5d^66s^2$ осмий
77 Ir 192,22 $5d^76s^2$ иридий
78 Pt 195,09 $5d^96s^1$ платина
79 Au 196,9665 $5d^{10}6s^1$ золото
80 Hg 200,59 $5d^{10}6s^2$ ртуть
81 Tl 204,37 $6s^26p^1$ таллий
82 Pb 207,2 $6s^26p^2$ свинец
83 Bi 208,9804 $6s^26p^3$ висмут
84 Po [209] $6s^26p^4$ полоний
85 At [210] $6s^26p^5$ астат
86 Rn [222] $6s^26p^6$ радон
87 Fr [223] $7s^1$ франций
88 Ra [226] $7s^2$ радий
89 Ac** [227] $6d^17s^2$ актиний
104 Rf [261] $6d^27s^2$ резерфордий
105 Db [261] $6d^37s^2$ дубний
106 Sg [263] $6d^47s^2$ сиборгий
107 Bh [262] $6d^57s^2$ борий
108 Hs [265] $6d^67s^2$ хассий
109 Mt [266] $6d^77s^2$ мейтнерий
s–элементы
d–элементы
p–элементы
f–элементы
*ЛАНТАНОИДЫ
58 Ce 140,12 $4f^15d^16s^2$ церий
59 Pr 14,9077 $4f^36s^2$ празеодим
60 Nd 144,24 $4f^46s^2$ неодим
61 Pm [145] $4f^56s^2$ прометий
62 Sm 150,4 $4f^66s^2$ самарий
63 Eu 151,96 $4f^76s^2$ европий
64 Gd 157,25 $4f^75d^16s^2$ гадолиний
65 Tb 158,9254 $4f^96s^2$ тербий
66 Dy 162,50 $4f^{10}6s^2$ диспрозий
67 Ho 164,9304 $4f^{11}6s^2$ гольмий
68 Er 167,26 $4f^{12}6s^2$ эрбий
69 Tm 168,9342 $4f^{13}6s^2$ тулий
70 Yb 173,04 $4f^{14}6s^2$ иттербий
71 Lu 174,97 $4f^{14}5d^16s^2$ лютеций
**АКТИНОИДЫ
90 Th [231] $6d^27s^2$ торий
91 Pa [231] $5f^26d^17s^2$ протактиний
92 U 238,029 $5f^36d^17s^2$ уран
93 Np [237] $5f^46d^17s^2$ нептуний
94 Pu [244] $5f^67s^2$ плутоний
95 Am [243] $5f^77s^2$ америций
96 Cm [247] $5f^76d^17s^2$ кюрий
97 Bk [247] $5f^86d^17s^2$ берклий
98 Cf [251] $5f^{10}7s^2$ калифорний
99 Es [254] $5f^{11}7s^2$ эйнштейний
100 Fm [257] $5f^{12}7s^2$ фермий
101 Md [258] $5f^{13}7s^2$ менделевий
102 No [259] $5f^{14}7s^2$ (нобелий)
103 Lr [260] $5f^{14}6d^17s^2$ (лоуренсий)

Н. С. АХМЕТОВ



Учебник для 10—11 классов общеобразовательных учреждений

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации

2-е издание, с исправлениями

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 2000

УДК 373.167.1:54
ББК 24я72
А95

Ахметов Н. С.

А95 Химия: Учеб. для 10—11 кл. общеобразоват. учреждений.— 2-е изд., с испр. — М.: Просвещение, 2000. — 255 с.: ил. —ISBN 5-09-008127-1.

УДК 373.167.1:54
ББК 24я72

ISBN 5-09-008127-1

ВВЕДЕНИЕ

Системы, с которыми приходится иметь дело химикам, как правило, гораздо сложнее тех, которые в основном рассматриваются физиками, а физические проблемы, в свою очередь, гораздо сложнее математических.

Дж. Кемпбел

Три основные проблемы человечества имеют существенный химический аспект: продовольственная зависит от успехов агрохимии; энергетическая — от химии переработки углей, ядерного топлива; экологическая — от новых малоотходных производств, эффективных процессов обеззараживания выбросов.

В. А. Легасов

Только овладев в совершенстве физико-химическими закономерностями превращений веществ, можно создать на практике наиболее эффективные, экологически чистые и экономичные производственные процессы.

П. А. Кирпичников

Химия, как и математика и физика, является фундаментальной наукой. По законам химии существует весь материальный мир, происходят превращения веществ. Центральная проблема химической науки — изучение взаимосвязи между химическим строением веществ и их реакционной способностью. Знание этой взаимосвязи позволяет управлять свойствами веществ, управлять химической реакцией для получения необходимых материалов, эффективно использовать энергию химической реакции.

Язык химии — формулы веществ и уравнения химических реакций — является средством выражения химических знаний. В формуле вещества закодирована информация о составе, структуре, реакционной способности этого вещества. А из уравнений реакции можно получить информацию о химическом процессе и его параметрах. Научиться расшифровывать эту информацию — основная задача познания химии.

В приведенных выше словах Дж. Кемпбела говорится о сложности химических систем. Чем она обусловлена? Как вы знаете, непосредственному наблюдению доступны макроскопические явления, например горение, выделение и поглощение теплоты,

растворение, выпадение осадка, выделение газа и пр. Наблюдать же поведение молекул, атомов, ионов, составляющих вещество, весьма сложно, а часто и невозможно. Поэтому химики должны обладать и «химической интуицией». Она приобретается вдумчивым выполнением химического эксперимента, анализом наблюдений, моделированием процессов, постановкой и поиском ответов на вопросы «почему?» и «как?».

На основании такой аналитической работы строится теоретическая химия с основополагающими законами, закономерностями, теориями, выдвигаются гипотезы.

Прежде чем приступить к изучению материала учебника, ознакомьтесь по оглавлению с содержанием книги. При изучении соответствующих разделов также полезно просмотреть заголовки параграфов, рассмотреть рисунки и подписи к ним. Это составит общую картину содержания курса.

При изучении каждого параграфа и в целом всего раздела постарайтесь прежде всего воспринять главное в обсуждаемых вопросах. В этом вам помогут рекомендации, предваряющие материал параграфа, и выполнение приведенных в конце параграфа упражнений разной сложности. Для решения некоторых из них, возможно, потребуется дискуссионное обсуждение всего класса.

Проверить свои знания и сконцентрировать свое внимание на главном вы сможете, воспользовавшись рубрикой «После изучения темы вы должны уметь». Если вам встретятся термин или понятие, которые вы не сможете вспомнить, обратитесь к предметному указателю в конце книги.

Материал некоторых разделов вам может показаться уже известным по учебникам химии для 8 и 9 классов. Тем не менее внимательно прочитайте эти разделы. Тогда вы сможете глубже овладеть последующим материалом.

Автор надеется, что книга поможет вам приобрести современные представления о строении вещества, химическом процессе, химических производствах и экологических проблемах, решаемых с помощью химии. Эти знания станут основой для дальнейшего изучения химической науки.

Желаем вам успешного усвоения курса химии и завершения школьного химического образования.

СТАНОВЛЕНИЕ ХИМИИ КАК НАУКИ

Процесс научного творчества... есть... медленный и вековой процесс общечеловеческого развития... Корни великого открытия лежат глубоко в глубине, и, как волны, бьющиеся с разбегом на берег, много раз плещется человеческая мысль около подготавливаемого открытия, пока придет девятый вал.

В. И. Вернадский

Какую бы отрасль науки мы ни взяли, путь ее один: сначала факты, потом попытки истолкования их, сначала несовершенные, потом все более совершенные, все глубже проникающие сквозь внешнюю видимость явлений в их скрытую от непосредственного наблюдения сущность.

Ю. В. Ходаков

Проследить возникновение химии у истоков цивилизации — задача нелегкая, но еще труднее определить характер химических знаний у различных народов.

М. Джуа

§ 1. Возникновение химии

Исторический путь развития химии — процесс накопления знаний о свойствах веществ и их превращениях — начался в глубокой древности. Наблюдая окружающую природу, первобытные люди эмпирически знакомились с отдельными веществами, некоторыми их свойствами и учились использовать эти вещества для удовлетворения своих потребностей.

Овладение способами добычи огня было огромным достижением первобытного человека. Костер стал для него своеобразной химической лабораторией. Как полагают археологи, изобретение способов добычи огня и его использование произошло около 50 000—100 000 лет назад. Но прошли многие тысячелетия, прежде чем человек научился применять нагревание природных материалов для получения необходимых ему продуктов.

Свое начало химия ведет от добычи и переработки руд для получения металлов. Ранее человек уже использовал самородное золото, медь, метеоритное железо. Задолго до нашей эры в древнем мире (Египет, Месопотамия, Китай, Индия) возникли ремес-

ла, основанные на использовании химических процессов для выплавки железа, меди, олова, свинца. Наряду с известным уже золотом, серебром, ртутью эти четыре металла стали олицетворять семь планет. Для обозначения и металлов, и планет использовались одни и те же символы (табл. 1). Это явилось отражением мысли о том, что металлы образовались в земле под влиянием небесных тел. Убежденность в неразрывной связи металлов и планет не позволила признать сурьму самостоятельным металлом. Для этого металла (восьмого) не хватало соответствующей планеты. Потребовалось много времени, чтобы отказаться от подобных представлений.

Таблица 1. **Семь металлов древности**

Металл	Планета	Символ
Золото	Солнце	☉
Серебро	Луна	☽
Железо	Марс	♂
Ртуть	Меркурий	☿
Олово	Юпитер	♃
Медь	Венера	♀
Свинец	Сатурн	♄

Человек научился выплавлять сплав меди с оловом (бронзу), а также стекло, изготавливать керамические изделия, использовать красители для крашения тканей. Для выплавки металлов, варки стекла и обжига керамики применялись печи.

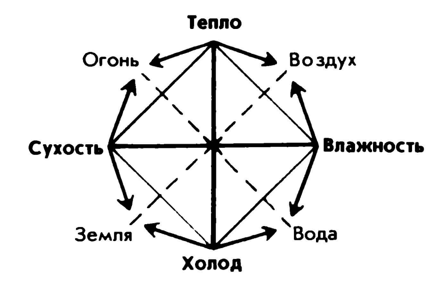


Рис. 1. Согласно Аристотелю, основными началами природы являются абстрактные «принципы» — холод, тепло, сухость, влажность. Их комбинации попарно образуют «основные элементы» — землю, огонь, воздух, воду.

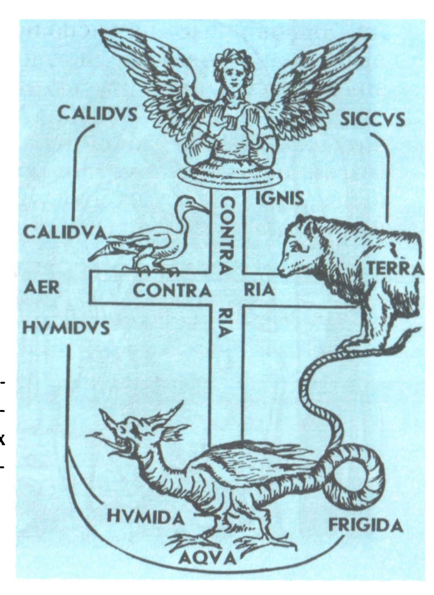


Рис. 2. Алхимические символы, отражающие связь между элементами Ignis (огонь), Terra (земля), Aqva (вода), Aer (воздух) и противоположными (Contraria) качествами (принципами): Siccus (сухость), Frigida (холодная), Humida (влажность), Calidus (тепло).

Но все эти производства основывались на примитивных химических знаниях. Научных представлений о составе и превращении веществ в то время еще не существовало. Химия представляла собой лишь собрание сведений практического характера.

В VI—IV вв. до н. э. древнегреческие ученые-философы[1] пытались объяснить сущность превращения веществ, т. е. пытались создать химическую теорию. Согласно представлениям великого греческого философа Аристотеля (384—322 гг. до н. э.), природа состоит из четырех элементов (начал), или стихий: огня, земли, воздуха и воды (рис. 1). Каждый из четырех элементов-стихий является носителем двух качеств: огонь — горячий и сухой, воздух — горячий и влажный, земля — холодная и сухая, вода — холодная и влажная. По Аристотелю, твердые вещества преимущественно состоят из земли, жидкие — из воды, летучие — из воздуха, горючие — из огня. Такое представление позволяло объяснять наблюдаемые явления. Например, при горении дерева образуются дым (элемент — воздух) и пламя (элемент — огонь), остается зола (элемент — земля); обнаруживаются и капли жидкости (элемент — вода). Любой элемент можно превратить в другой элемент, изменив одно из его свойств — качеств (рис. 2).

[1] В эти времена (до 1800 г.) философами называли всех ученых.



Рис. 3. Лаборатория алхимика.

Согласно Аристотелю, «все металлы могут переходить друг в друга, будучи по свойствам близки один другому».

К элементам Аристотеля впоследствии были добавлены три новых элемента — выразители следующих качеств: растворимость и вкусовые качества (соль), горючесть (сера) и металличность (ртуть).

В истории развития важную роль играет период алхимии (от III—IV до XVII в.). Алхимики искали так называемый «философский камень» (элексир) для превращения неблагородных металлов в благородные — золото и серебро. Это вещество должно было также обладать и другим важным свойством — излечивать от болезней и даже обеспечивать бессмертие. Разумеется, попытки найти это фантастическое вещество были безрезультатными, но они способствовали открытию многих химических веществ. Стали известны серная, соляная, азотная кислоты, гашеная известь и едкий натр, большое число солей. Алхимики создали разнообразные химические приборы (рис. 3), стали использовать целый ряд химических операций, таких, как фильтрование, кристаллизация, возгонка, перегонка и др.

В России алхимические воззрения не имели развития. Химические знания в России испокон веков были связаны с практикой. Петр I по поводу алхимических проектов говорил, что «тот, кто выдает себя делателем золота, должен быть или обманщиком, или невеждой в химии».

? 1. Еще в первобытную эпоху человек наблюдал, что железо при нагревании превращается в окалину, дерево сгорает, превращаясь в дым и золу. Какими уравнениями реакций можно описать эти превращения?

2. В древности человек мог получить металл (конечно, случайно), нагревая на костре руду и минералы. Составьте уравнение реакции, которая могла бы привести к образованию: а) свинца из свинцового блеска PbS; б) олова из касситерита SnO_2; в) меди из малахита $(CuOH)_2CO_3$.

3. Согласно учению Аристотеля, вытеснение меди из раствора его соли железом объяснялось превращением одного металла в другой. Объясните, какой процесс на самом деле протекает в этом случае.

4. В Древнем Египте для извлечения золота кварцевую породу сплавляли в тиглях с поваренной солью. При этом содержащееся в породе серебро превращалось в хлорид серебра. Проверьте себя, сможете ли вы составить уравнение происходящей реакции, имея в виду, что кварц SiO_2 превращается в растворимый силикат натрия Na_2SiO_3, а кислород играет роль окислителя.

5. В 240 г. до н. э. греческий ученый Архимед решил задачу, заданную ему сиракузским царем Гиероном Младшим, о количестве серебра в царской золотой короне. Архимед решил эту задачу, сравнив плотность золота и серебра с плотностью царской короны. Объясните, на чем основывался Архимед, решая эту задачу.

6. Прокомментируйте утверждение, что химия, как и другие науки, выросла из потребностей материальной жизни общества.

§ 2. Ятрохимия. Техническая химия

В XVI в. возникает медицинское направление в химии — ятрохимия (от греческого слова «ятро» — врач). Основоположником этого направления был швейцарский врач Парацельс[1] (1493—1541). Он утверждал, что основная задача химии не поиск способов получения золота и серебра, а изготовление лекарственных средств. Ятрохимики рассматривали процессы в живом организме как химические явления, а болезни — как следствие их нарушения.

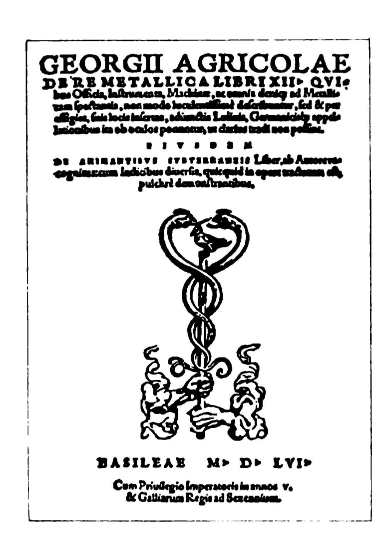
Значительно раньше подобные мысли высказывал таджикский ученый Ибн-Сина (980—1037), более известный под именем Авиценна. Его сочинения «Книга лекарств», «Канон врачебной науки» служили руководством для врачей в течение многих веков.

В XVI—XVII вв. получает заметное развитие промышленное направление химии — зачатки технической химии. Появляются сочинения, посвященные отдельным отраслям практической деятельности, например сочинения Бирингуччо (1480—1539) и Агриколы (1494—1555). В их книгах (рис. 4, 5) изложены знания того времени о металлургии и горнорудном деле, некоторые из них представляют интерес и в наши дни.

О состоянии химических знаний в России в XIII—XVI вв.

---

[1] Настоящее имя Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгайм.



GEORGII AGRICOLAE
DE RE METALLICA LIBRI XII. QVI-
bus Officia, Instrumenta, Machinae, ac omnia denique ad Metalli-
cam spectantia, non modo luculentissime describuntur, sed & per
effigies, suis locis insertas, adiunctis Latinis, Germanicisque appel-
lationibus ita ob oculos ponuntur, ut clarius tradi non possint.
EIVSDEM
DE ANIMANTIBVS SVBTERRANEIS Liber, ab Autore re-
cognitus: cum Indicibus diversis, quicquid in opere tractatum est,
pulchre demonstrantibus.

BASILEAE M. D. LVI.
Cum Privilegio Imperatoris in annos V.
& Galliarum Regis ad Sexennium.

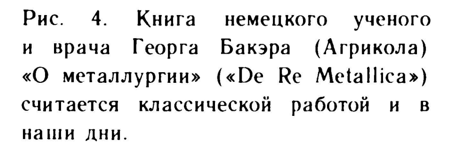


Рис. 4. Книга немецкого ученого и врача Георга Бакэра (Агрикола) «О металлургии» («De Re Metallica») считается классической работой и в наши дни.

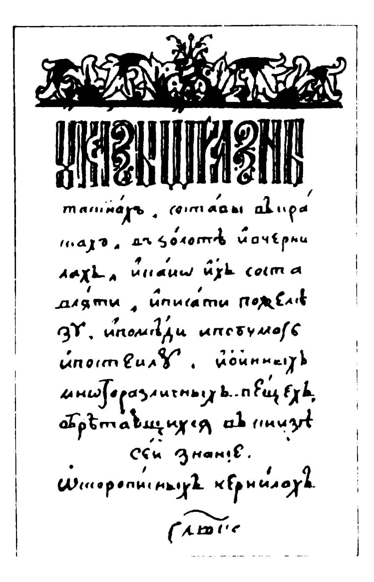


Рис. 5. Древнерусский рецептурный сборник XVI в. (Указы о составлении красок).

свидетельствуют так называемые лечебники (травники). В них приводятся способы (рецепты) изготовления настоев, мазей с использованием разнообразных растений, а также описываются минеральные препараты (соединения сурьмы, мышьяка, ртути) и некоторые химические операции (дистилляция, фильтрование, кристаллизация и пр.). В рецептурных сборниках (рис. 5) приводятся рецепты получения азотной кислоты, варки мыла, изготовления сурика, скипидара, красок, лаков, олиф, клеев, окраски мехов и пр. В конце XVI — начале XVII в. получили развитие производства селитры и пороха.

В небольших доменных печах — домницах — производили большое количество чугуна. Было налажено производство цветных металлов, особенно меди и серебра. Получили развитие ремесла по обработке металлов, процветало литейное дело. Так, мастер Андрей Чохов отлил царь-пушку огромных размеров — массой 40 т (1586 г.). Позднее (1635 г.) был отлит колокол еще большей массы — около 130 т (8000 пудов).

В XVII в. успехи в области металлургии и применении химии в медицине привели к падению влияния представлений Аристотеля об элементах-стихиях и других понятиях алхимиков. Особая заслуга в разрушении алхимических представлений принадлежит английскому ученому Роберту Бойлю (1627—1691). Он подверг

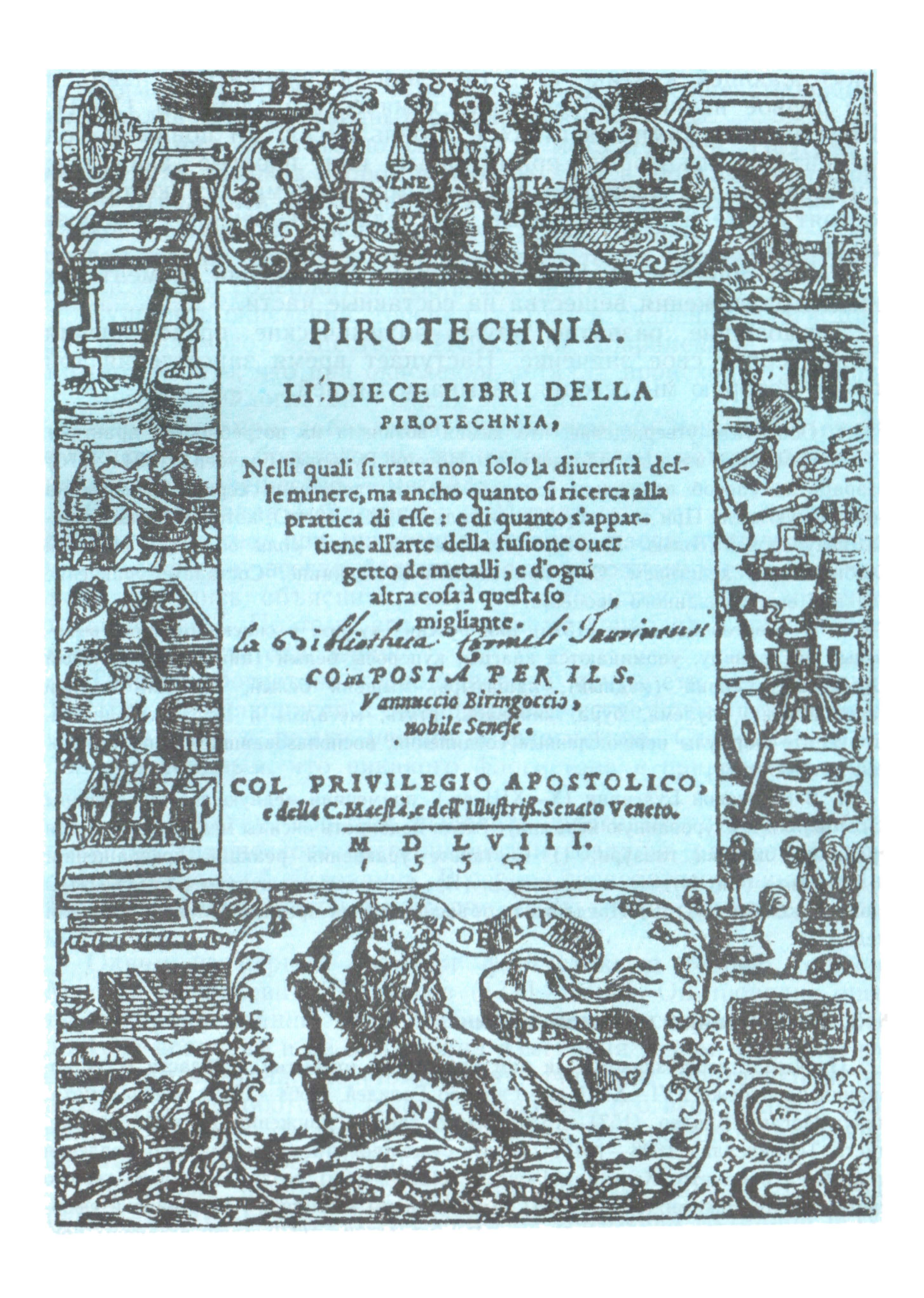


Рис. 6. В книге итальянского ученого и инженера Ванноччо Бирингуччо «Пиротехника» (Pirotechnia) идет речь о технической химии, горнорудном деле, металлургии, гончарном деле.

уничтожающей критике представления об элементах-стихиях и дал первое научное определение химического элемента (1661). В сочинении «Химик-скептик» Р. Бойль писал: «Я понимаю под элементами некоторые примитивные или простые вещества; эти вещества... являются составными частями, из которых... состоят все тела... и на которые... последние в конечном счете разлагаются».

Таким образом, Р. Бойль определил химический элемент как предел разложения вещества на составные части.

Тормозящие развитие науки алхимические представления стали терять свое значение. Наступает время зарождения той науки, которую мы сегодня называем химией.

? 1. Обоснуйте утверждение, что химия возникла из потребностей практики.

2. Немецкий врач по образованию Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1670) разработал способ получения соляной кислоты действием серной кислоты на поваренную соль. При этом образуется соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, которая была названа глауберовой солью. Глаубер установил, что эта соль обладает сильным слабительным действием. Она применяется в медицине. Составьте уравнение реакции вышеуказанного процесса.

3. В «Торговой книге» (1575) для русских купцов в списке товаров, вывозимых за границу, упоминаются квасцы, купоросы белый (цинковый), зеленый (железный), синий (медный), нашатырь, мышьяк белый, мышьяк желтый (аурипигмент), сулема, бура, киноварь, ртуть, металлы и другие химикаты. Приведите формулы перечисленных соединений, воспользовавшись дополнительной литературой.

4. В Волжской Булгарии (X—XIII вв.) применяли медную посуду, гончары изготовляли глазурованную керамику, умели подбирать оксиды меди и железа для придания окраски глазури. 1) Составьте уравнения реакций превращения: а) малахита $(CuOH)_2CO_3$ в оксид меди (II); б) железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в оксид железа (III). 2) Предложите объяснение, как древние булгары получали медь.

§ 3. Зарождение научной химии

Проверьте себя, знакомы ли вам следующие открытия в области естествознания на рубеже XVI—XVII вв.: Галилео Галилей (1564—1642) основал механику; Иоганн Кеплер (1571—1630) вывел законы движения планет; Эванжелиста Торричелли (1608—1647) открыл существование атмосферного давления и изобрел барометр; Христиан Гюйгенс (1629—1695) создал волновую теорию света; Исаак Ньютон (1643—1727) вывел законы всемирного тяготения и сформулировал законы механики; Уильям Гарвей (1578—1657) открыл законы кровообращения.

К XVII в. химическая наука по сравнению с другими естественными науками значительно отставала в своем развитии. Химическая практика не подкреплялась теорией, остававшейся на уровне алхимических представлений. Деятельность химиков в области

ятрохимии по-прежнему ограничивалась усовершенствованием изготовления лекарственных препаратов.

Но химия была тесно связана с металлургией. Поэтому в сочинениях химиков второй половины XVII в. большое внимание стало отводиться толкованию явлений горения и окисления металлов. Немецкий ученый Георг Эрнст Шталь (1659—1734) создал теорию, согласно которой во всех телах, способных гореть и окисляться, содержится некий флогистон[1].

Сущность окисления, горения состоит в удалении флогистона из окисляемого вещества. Используя современные понятия, можно сказать, что при окислении металла происходит реакция:

Металл + Флогистон → Оксид металла

Наоборот, при добавлении к окисляемому веществу (руде) флогистона из богатого им вещества (угля) можно получить неокисленное вещество — металл:

Оксид металла + Флогистон → Металл

Как известно, при окислении металла масса продукта реакции — оксида — всегда больше массы исходного металла. Этот факт пытались объяснить тем, что флогистон имеет «отрицательный вес»[2]. Поэтому его удаление и приводит к увеличению массы продукта окисления.

Теория флогистона господствовала почти сто лет. В конце XVIII в. появляющиеся в большом количестве новые открытия не укладывались в рамки учения о флогистоне. Становилось все более очевидным, что никакого флогистона в природе не существует.

Вместе с тем попытки выделить флогистон стимулировали развитие химического эксперимента и создание разнообразного лабораторного оборудования. В период господства учения о флогистоне были открыты некоторые газы (водород, азот, кислород).

Одним из первых опроверг флогистонную теорию горения Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765). Он проводил опыты по прокаливанию металлов в запаянных сосудах (т. е. без доступа воздуха) и не обнаружил изменения массы в результате окисления металла. По Ломоносову, «частицы, притекающие из воздуха, соединяются с телом, увеличивая его вес». Иными словами, горение — это реакция соединения. Так возникла «воздушная теория горения» (1756).

Несколько позднее французский ученый Антуан Лавуазье (1743—1794) доказал, что в реакцию окисления металлов вступает составная часть воздуха — кислород (1774—1777).

---

[1] Флогистон — от греческого слова phlagistes — воспламеняемый, горючий.

[2] В средние века понятия «масса» еще не было. Напомним, что вес тела не является постоянной величиной,— это сила гравитационного притяжения к Земле. Масса тела — количество вещества в теле, т. е. величина постоянная. Масса измеряется в килограммах, а вес — в ньютонах.

Этими работами М. В. Ломоносова и А. Лавуазье были заложены основы понимания процессов горения и дыхания.

Началом научной химии можно считать середину XVIII в., когда М. В. Ломоносов и А. Лавуазье открыли закон сохранения массы.

? 1. Во времена А. Лавуазье было известно, что при «соединении» воздуха с металлом образуется окалина, а при «соединении» с деревом — газы. А. Лавуазье поставил вопрос: почему в таком взаимодействии металла участвует не весь воздух, а только пятая часть? Как вы ответите на этот вопрос?

2. В 1772 г. А. Лавуазье нагревал алмаз в закрытом сосуде до тех пор, пока алмаз не исчез. Наблюдая этот опыт, А. Лавуазье сделал вывод, соответствующий современным воззрениям. В чем заключался этот вывод? Уравнением какой реакции можно выразить этот вывод?

3. Оксфордский врач Джон Майов (1640—1679) проводил опыты по горению серы и дыханию животных в приборе, представляющем собой погруженный в воду опрокинутый колокол. Ученый установил, что при горении серы под колпаком вода поднимается вверх. Если во время горения свечи под колоколом находится животное (мышь), то горение прекращается быстрее. Оказалось, что воздух, оставшийся под колоколом после опыта, несколько легче, чем обычный, и не поглощается водой. Эти результаты ученый объяснял потерей флогистона. Понадобилось более ста лет, чтобы понять эти опыты. А сколько потребуется вам времени, чтобы объяснить результаты опытов Дж. Майова?

4. Голландский естествоиспытатель Ван-Гельмонт (1579—1644) проводил следующий опыт. Он растворял измеренную на весах массу серебра в азотной кислоте, а затем раствор выпаривал. Полученный осадок он прокаливал и полученный металл сплавлял. Масса полученного металла оказалась равной массе исходного металла. Объясните этот опыт, составив уравнения взаимодействия серебра с азотной кислотой и разложения нитрата серебра. О проявлении какого закона свидетельствуют эти наблюдения?

5. Немецкий ученый Г. Шталь установил (1720), что серебро из растворов солей вытесняется медью, медь вытесняется свинцом, а свинец — цинком. Как сейчас объясняют эти экспериментальные факты?

6. Прокомментируйте утверждение: «Данные эксперимента — решающий довод в научных спорах». Какие примеры в подтверждение этого утверждения вы можете привести?

§ 4. Законы сохранения. Стехиометрия

1. Сформулируйте: а) закон сохранения массы; б) закон сохранения энергии; в) закон Авогадро. 2. Дайте определения понятиям: относительная атомная масса, относительная молекулярная масса, количество вещества, единица количества вещества — моль, молярная масса.

История развития химии XIX в. характеризуется созданием теоретических основ атомно-молекулярного учения. Центральное место в этом учении занимают законы стехиометрии.

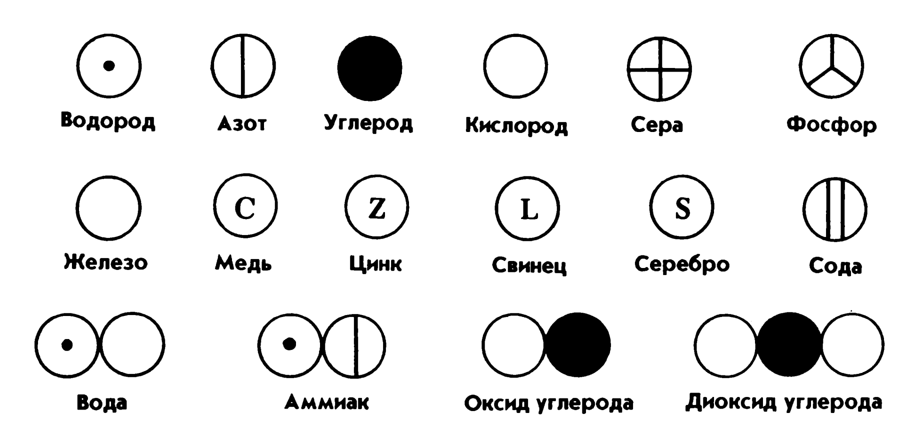


Рис. 7. Химическая символика Д. Дальтона.

Стехиометрия[1] — учение о количественном составе химических соединений и количественных соотношениях между реагентами и продуктами химических реакций.

Как вы знаете, в химических реакциях атомы не создаются вновь и не разрушаются, а происходит их перегруппировка. Этот факт и отражают законы стехиометрии, которые были сформулированы намного раньше появления современных представлений об атомах. Наоборот, установление стехиометрических законов способствовало зарождению и развитию атомно-молекулярного учения — современного представления об атомах и их строении.

В самом начале XIX в. английский ученый Джон Дальтон (1766—1844) предложил атомистическую теорию строения веществ и на ее основе создал химическую символику (рис. 7). Он ввел количественную характеристику химического элемента — атомный вес (атомная масса). Тем самым стехиометрические законы получили теоретическое обоснование. Рассмотрим эти законы.

М. В. Ломоносов (1748) и независимо от него А. Лавуазье (1774) открыли закон сохранения массы, который читается так:

Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Этот закон приводит к мысли о сохранении числа атомов каждого вида в химической реакции.

С открытием закона сохранения массы химия из описательной науки превратилась в точную количественную науку.

Французский ученый Иозеф Луи Пруст (1754—1826) установил *закон постоянства состава.* Согласно этому закону, каждое

---

[1] Стехиометрия — от греческих слов «стехион» — первоначало и «метрия» — измерять.

химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав[1]. Иными словами, состав соединения не зависит от способов его получения. Закон тем самым косвенно утверждал, что атомы неделимы и переходят из одного соединения в другое.

Французский ученый Гей-Люссак (1778—1850) сформулировал закон объемных отношений (1808):

Объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объему полученных газов как простые целые числа.

Так, согласно закону Гей-Люссака, взаимодействие водорода и хлора можно представить схемой:

1 объем водорода + 1 объем хлора =
= 2 объема хлорида водорода

Эта схема иллюстрирует соотношение объемов H_2, Cl_2 и HCl как 1 : 1 : 2 и соответствует уравнению реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Закон Гей-Люссака получил объяснение в работах итальянского ученого Амадея Авогадро (1776—1856). Ученый выдвинул гипотезу: при одинаковых внешних условиях в равных объемах всех газов содержится равное число молекул. Эта гипотеза была проверена на обширном экспериментальном материале и приобрела статус закона — закона Авогадро:

Равные объемы газов при одинаковой температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.

В утверждении и распространении атомистической теории особая заслуга принадлежит шведскому ученому Йенсу Якобу Берцелиусу (1779—1848). Он открыл некоторые химические элементы, установил атомные массы большого числа элементов, определил состав многих химических соединений. Й. Берцелиус разработал современную систему химических символов, химических уравнений.

Дальнейшее развитие атомно-молекулярного учения во второй половине XX в. привело к введению физической величины «количество вещества» и ее единицы измерения «моль». Напомним, как формулируется понятие «моль».

Моль — это такое количество вещества, в котором содержится столько же молекул, атомов или ионов, сколько атомов содержится в углероде массой 0,012 кг.

Значит, в 1 моль любого вещества содержится одно и то же число атомов или молекул. Это число обозначают N_A и называют *постоянной Авогадро*. Ее значение

$$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1}$$

---

[1] В XX в. стало известно, что этот закон справедлив только для соединений молекулярного строения. Соединения переменного состава рассматриваются в § 29.

В свете современного состояния науки легко объясняется закон Авогадро. Мы знаем, что 1 моль газа при нормальных условиях (298 К, 101 325 Па) занимает объем 22,4 л (1 $дм^3$), в 1 моль газа содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.

1. Обратитесь к рисунку 7. Какие из обозначений молекул Дж. Дальтона отвечают современным представлениям о составе соединений, а какие из них не соответствуют?

2. Согласны ли вы с утверждением (1891) английского ученого Кельвина: «Если вы можете измерить и выразить в численной форме то, о чем говорите, то вы знаете кое-что об этом, иначе ваши знания еще недостаточны и ни в коей мере не удовлетворительны. Их можно считать лишь началом знаний, но даже мысленно нельзя отнести к разряду научных»?

3. Взаимодействие водорода и брома приводит к образованию газообразного продукта. Состав продукта один и тот же независимо от относительных количеств взятых водорода и брома. О проявлении какого закона свидетельствует этот факт? Как атомно-молекулярная теория объясняет эту закономерность?

4. Почему в химической реакции должна сохраняться масса, а не какое-то другое физическое свойство системы (объем, плотность, температура)? При ответе воспользуйтесь анализом уравнений реакций: а) синтез аммиака; б) взаимодействие оксида углерода (II) с водой при высокой температуре.

5. Почему решающую роль в опровержении флогистонной теории сыграло открытие закона сохранения массы?

6. Как вы понимаете следующее утверждение: «В основе всех законов сохранения лежит общая идея: когда нам известно, чего не может произойти, мы можем лучше предсказать, что будет происходить»?

7. И. Берцелиус открыл следующие химические элементы: церий, селен, кремний, цирконий, тантал, ванадий. Найдите положение этих элементов в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева.

Моль — единица количества вещества (Упражнения)

1. При изучении химии и физики вы пользовались физическими величинами, приведенными в таблице 2.

Как взаимосвязаны понятия «физическая величина» и «единица измерения»? В обоснование ответа приведите примеры.

2. Как принято обозначать: а) массу вещества; б) относительную атомную массу; в) относительную молекулярную массу; г) молярную массу; д) молярный объем? Дайте определения этим понятиям. Если вы затрудняетесь с ответом, обратитесь к учебникам физики и химии для 7—9 классов.

3. «Молярный» означает «приходится на единицу количества вещества». Обоснуйте единицы измерения: а) молярной массы $M = \frac{m}{n}$; б) молярного объема $V_n = \frac{v}{n}$.

Обоснуйте также соотношения $M = A_r$ г/моль и $M = M_r$ г/моль.

Таблица 2. **Некоторые физические величины и их единицы**

Физическая величина	Символ	Единица измерения физической величины	Обозначения	
			русское	международное
Количество вещества В	n (В), ν	Моль	моль	mol
Масса	m	Килограмм	кг	kg
Молярная масса вещества В	M (В)	Грамм на моль	г/моль	g/mol
Объем	V	Кубический метр, литр (10^{-3} м^3)	м^3, л	m^3, L
Молярный объем	V (n)	Литр на моль	л/моль	L/mol
Температура	T	Кельвин,	К,	К,
	t	градус Цельсия	°С	°С
Давление	P	Паскаль	Па	Pa
Количество теплоты	Q	Джоуль	Дж	J
Энергия	E	Джоуль	Дж	J

4. Какова масса 4 моль: а) молекулярного азота; б) аммиака; в) иона аммония; г) нитрата (V) аммония; д) оксида азота (IV)?

5. Количество вещества n можно вычислить по формулам

$$n=\frac{m}{M},\ n=\frac{N}{N_A};\ N=\frac{m}{M}N_A,\ N=nN_A.$$

Обоснуйте приведенные соотношения, имея в виду N_A — постоянная Авогадро ($N_A=6{,}02\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$); N — число частиц в веществе.

6. Вычислите число молей в 38 г воды.

7. Каково количество вещества n, если оно содержит N частиц?

8. Какой объем (при нормальных условиях) займут: а) 3 моль азота; б) 5 моль метана; в) 0,5 моль оксида серы (IV); г) 0,2 моль оксида азота (II)?

9. Баллон со сжатым водородом вмещает 1 кг водорода. Какой объем займет этот газ при стандартных условиях? Сколько молей молекул в 1 кг водорода?

Стехиометрические вычисления (Упражнения)

1. Сформулируйте закон сохранения массы. Обоснуйте этот закон с позиций атомно-молекулярного учения.

2. Составьте уравнение реакции полного сгорания пропана.

а) Какое число молей атомов H, C, O принимает участие в реакции полного сгорания 1 моль пропана? б) Почему масса исходных веществ равна массе продуктов реакции?

3. Что выражают коэффициенты в уравнении химической реакции? Можно ли использовать при составлении уравнений нецелочисленные коэффициенты? Ответы обоснуйте на примере уравнений реакций сгорания: а) 1 моль водорода; б) 2 моль водорода.

4. Приведите формулу глюкозы. а) Какова масса 1 моль глюкозы? б) Сколько в 1 моль глюкозы содержится атомов C, H, O? в) Какова масса $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул глюкозы? г) Какова масса продуктов полного сгорания 180 г глюкозы? д) Сколько молей кислорода вступает в эту реакцию? е) Каков его объем в нормальных условиях?

5. В оксиде Me_2O_3 массовая доля металла Me составляет 68,4%. Какова относительная атомная масса этого металла? Что это за металл?

6. В состав обычного стекла в массовых долях входят: SiO_2 — 75,3%, Na_2O — 13%, CaO — 11,7%. Выразите состав стекла в виде формулы из составляющих его оксидов.

7. Какой объем кислорода (при нормальных условиях) образуется при разложении 1 моль $KClO_3$?

8. Какой объем кислорода (при нормальных условиях) необходим для окисления до оксидов моль: а) магния; б) алюминия; в) кремния; г) серы; д) кальция?

9. Примерный состав воздуха в объемных процентах: 78% азота, 21% кислорода, 1% аргона. Сколько молей каждого из газов содержится в 1 $м^3$ воздуха при нормальных условиях?

10. Сколько литров кислорода (условия нормальные) расходуется при полном сгорании 1 л: а) метана; б) этилена; в) ацетилена; г) бензола; д) этанола?

11. Природный газ имеет состав (в объемных процентах): 88% CH_4, 1,5% CO, 7,5% CO_2, 3% N_2. Какой объем воздуха при нормальных условиях необходим для полного сгорания 1 $м^3$ этого природного газа? (Ради простоты содержание кислорода в воздухе можно принять 20% по объему.)

12. При полном сгорании 1 л газа израсходовано 2 л кислорода. При этом образовалось 1 л оксида углерода (IV) и 2 л паров воды (условия стандартные). Какова формула сожженного газа?

13. Составьте формулу газа по следующим экспериментальным данным: при взаимодействии 60 л этого газа с 60 л водорода образовалось 60 л водяных паров и 30 л азота (условия стандартные).

Лабораторное занятие 1
Установление формулы кристаллогидрата по данным анализа

Вам предстоит установить количество кристаллизационной воды и сульфата меди (II) в данном количестве медного купороса и определить его формулу.

1. Взвесьте чистый фарфоровый тигель. Массу тигля запишите. Затем отвесьте в тигле 2—3 г порошка медного купороса.

2. Прокалите медный купорос в течение 8—10 мин, поместив тигель в проволочный треугольник на кольце штатива. Что вы наблюдаете?

3. Охладите тигель, а затем взвесьте его. Массу тигля с обезвоженным продуктом запишите. Вычислите массу продукта.

4. Установите массовую долю кристаллизационной воды в кристаллогидрате и определите его формулу.

5. К безводному сульфату меди (II) прилейте по каплям воду. Дайте объяснение наблюдаемому явлению.

§ 5. Зарождение структурных представлений в химии

С накоплением сведений о веществах становилось все более очевидным, что свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их строения. В своих лекциях А. М. Бутлеров отмечал, что «к понятию химического строения привела историческая необходимость». В 1861 г. он выдвинул идею, что «химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством и их химическим строением».

Из атомистики Дж. Дальтона и законов стехиометрии становилось явным, что атомы одного элемента способны соединяться с определенным числом атомов других элементов. Это привело к введению в 60-х гг. XIX в. понятия валентности (от латинского слова valentia — сила).

Количественной мерой валентности атома элемента было принято число атомов водорода или кислорода, которые присоединяет элемент, образуя водородные или кислородные соединения. Водород было принято считать одновалентным, а кислород — двухвалентным. Атомы одного и того же элемента могут проявлять различную валентность. Например, в H_2S сера двухвалентна, в SO_2 четырехвалентна, а в SO_3 шестивалентна.

Представление о четырехвалентности углерода способствовало расцвету органической химии, так как давало простое объяснение многих ранее непонятных фактов. Этому способствовало и введение структурных формул с изображением связи (силы) между соседними атомами в виде черточек.

В настоящее время с открытием новых типов соединений понятие валентности существенно усложнилось.

В истории развития представлений о строении молекул важ-

ную роль сыграла *теория химического строения*, выдвинутая в 1861 г. А. М. Бутлеровым. Сущность этой теории составляют следующие положения:

1. Химические вещества имеют строго определенное химическое строение, т. е. строгий порядок в чередовании атомов в молекуле.

2. От характера последовательности соединения атомов друг с другом и их взаимного влияния зависят физические и химические свойства веществ.

3. Изучение физических и химических свойств веществ позволяет определить их химическое строение.

Исходя из основных положений теории химического строения, А. М. Бутлеров объяснил явление изомерии.

Воспользуемся современной терминологией для объяснения главных положений теории А. М. Бутлерова.

1. Напомним, что атомы углерода могут объединяться в неразветвленные или разветвленные цепи:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \qquad -\overset{|}{\underset{-\overset{|}{\underset{|}{C}}-}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{-\overset{|}{\underset{|}{C}}-}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Поэтому при одном и том же составе молекулы могут иметь разное строение. Так, состав C_5H_{12} имеют три алкана — изомеры пентана:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

н-пентан
$t_{кип}$ 36,07 °C

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H_2-CH_2-CH_3$$

изопентан
2-метилбутан
$t_{кип}$ 27,8 °C

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

неопентан
2,2-диметилпропан,
тетраметилметан
$t_{кип}$ 9,5 °C

Вследствие разного химического строения эти вещества отличаются физическими и химическими свойствами.

2. Сравним взаимное влияние атомов в молекуле на свойства метана и метилового спирта:

$$H\rightarrow\overset{\overset{H}{\downarrow}}{\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}}\leftarrow H \qquad H\rightarrow\overset{\overset{H}{\downarrow}}{\underset{\underset{H}{\uparrow}}{C}}\rightarrow O\leftarrow H$$

В структурных формулах стрелками показано смещение электронов к более электроотрицательному атому. Электроотрицательность углерода равна 2,5, водорода — 2,1, а кислорода — 3,5. Смещение электронной плотности в связи O—H значительно больше, чем в связи C—H. Следовательно, атом водорода, связанный с атомом кислорода в молекуле спирта, более подвижен, чем атом водорода в молекуле метана. Поэтому спирт способен взаимодействовать с натрием:

$$2CH_3OH + 2Na \rightarrow 2CH_3ONa + H_2$$

Метан же в подобную реакцию при обычных условиях не вступает.

Создание теории химического строения способствовало стремительному развитию органической химии. Это был период «триумфального шествия органического синтеза». К концу XIX в. органическая химия стала приобретать современный облик.

Основой последующего развития структурных представлений в химии — учения о валентности, составе, строении и свойствах химических соединений — стала электронная теория химической связи.

1. А. Кекуле писал (1858): «При рассмотрении простейших соединений углерода (рудничный газ, хлористый метил, хлористый углерод — хлороформ, угольная кислота, фосгеновый газ, сероуглерод, синильная кислота и т. д.) бросается в глаза, что количество углерода, которое химики считают наименьшим из возможных и признают атомом, всегда связывает четыре атома одноатомного или два атома двухатомного элемента. Это приводит к выводу о том, что углерод четырехатомен».

Как современная теория химической связи объясняет состав упомянутых А. Кекуле соединений? Составьте их структурные формулы. Если вам непонятны названия некоторых из соединений, обратитесь к справочной литературе.

2. А. Кекуле объяснил смысл выведенной Ш. Жераром общей формулы гомологического ряда насыщенных углеводородов C_nH_{2n+2}. Чем объясняется большое многообразие соединений этого состава? В обоснование ответа приведите примеры соединений и их структурные формулы.

3. Два соединения имеют состав C_2H_6O. Одно из них взаимодействует с натрием. При этом в его молекуле замещается только один из шести атомов водорода. Другое вещество взаимодействует с хлоридом водорода. При этом в его молекуле происходит замещение атомом хлора атома кислорода и одного из атомов водорода — образуется вода. Какие соединения состава C_2H_6O проявляют эти свойства? Составьте их структурные формулы и объясните описанные процессы.

4. Составьте структурные формулы этанола и диметилового эфира. Объясните, почему, имея одинаковый состав, эти соединения резко отличаются химическими свойствами. Как вы думаете, почему температура кипения спирта (78,3 °C) выше, чем эфира (—34,5 °C)?

5. Как вы думаете, почему из двух соединений первое с водой в обычных условиях не взаимодействует, а второе при действии воды легко гидролизуется?

```
H     Cl               Cl
  \  /                /
   C            O=C
  /  \                \
H     Cl               Cl
```

§ 6. Открытие периодического закона химических элементов

Открытие все новых химических элементов и накопление фактического материала по свойствам химических соединений элементов все настойчивее ставило задачу систематизации химических элементов. К середине XIX в. было известно уже 63 элемента, было сформулировано представление о химическом элементе, для атомов элементов были определены относительные атомные массы. Таким образом, они получили количественную характеристику. Было введено понятие о валентности и были установлены формы оксидов типа

$$Na_2O,\ MgO,\ Al_2O_3,\ SiO_2,\ P_2O_5,$$

а также формы водородных соединений

$$HCl,\ H_2O,\ NH_3,\ CH_4$$

Одну из первых классификаций (1817) элементов предложил немецкий ученый Иоганн Вольфганг Деберейнер. Он расположил сходные по свойствам элементы (см. по вертикали) по тройкам *(триадам)*:

Литий	Кальций	Хлор	Сера
Натрий	Стронций	Бром	Селен
Калий	Барий	Иод	Теллур

Ему удалось подметить, что атомная масса среднего химического элемента тройки равна среднему арифметическому из суммы масс крайних элементов. Например, для натрия

$$\frac{7\ (Li) + 39\ (K)}{2} = 23\ (Na)$$

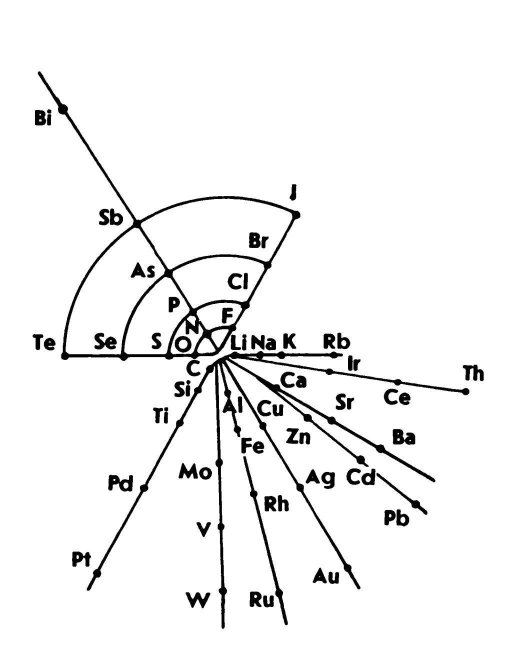
Эти сопоставления получили название *закона триад.*

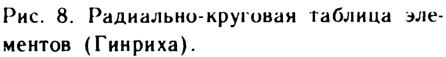
Были попытки систематизировать элементы в виде радиально-круговой таблицы (рис. 8) или по винтовой линии, нанесенной на поверхности цилиндра (рис. 9), и пр.

Английский ученый Дж. Ньюлендс, располагая элементы по возрастанию их атомных масс, заметил повторяемость свойств на каждом восьмом элементе. Тем самым он обратил внимание на цифру восемь — на так называемый закон октав.

Доменделеевские попытки систематизации преследовали цель выявления аналогии и закономерностей лишь между явно сходными элементами в соответствующих рядах элементов. Сами же ряды не были между собой связаны в единое целое — систему. Никому не приходила в голову мысль о существовании закона, объединяющего все элементы в единую систему. Это удалось сделать Д. И. Менделееву.

Выбирая свойства, на которые можно опираться при систе-




Рис. 8. Радиально-круговая таблица элементов (Гинриха).

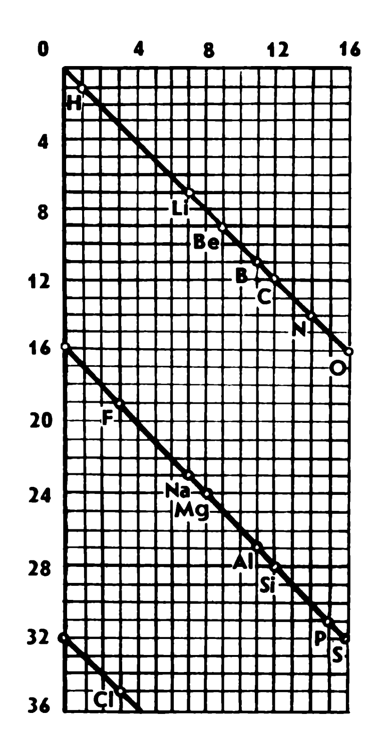


Рис. 9. Фрагмент винтовой таблицы элементов (Шанкуртуа).

матизации элементов, Д. И. Менделеев отмечал, что имеется «обширный фактический материал только для двух из точно измеримых свойств элементов, а именно для атомного веса и для способности появляться в различных формах соединений». Д. И. Менделеев стал искать связи между атомными массами элементов и составом (формой) их высших оксидов. В то время были известны оксиды почти всех элементов, а сами оксиды были наиболее изученными соединениями.

Д. И. Менделеев писал: «Учитывая, что атомный вес... свойство, остающееся постоянным при всех переменах с телом и присущее элементу, т. е. не углю, не алмазу, не графиту, а углероду... я написал на карточках названия всех известных элементов и их главные свойства и, расположив их в порядке возрастания величин атомного веса, подметил повторяемость свойств...»

Непрерывный горизонтальный ряд карточек Д. И. Менделеев разделил на отрезки *неодинаковой длины*. Далее он расположил эти отрезки относительно друг друга так, чтобы карточки элементов с аналогичными свойствами располагались на одной и той же вертикали (рис. 10). Для соблюдения этой аналогии пришлось

усомниться в атомных массах некоторых элементов (например, тория Th). В некоторых случаях пришлось нарушить расположение элементов в рядах в соответствии с их химическими свойствами (иод).

В феврале 1869 г. Д. И. Менделеев сообщает на заседании Русского химического общества о первом варианте своей системы, озаглавленной «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» (см. рис. 10).

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

			Ti=50	Zr=90	?=180.
			V=51	Nb=94	Ta=182.
			Cr=52	Mo=96	W=186.
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198.
			Ni=Co=59	Pt=106,6	Os=199.
H=1			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.
	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207.
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

Д. Менделѣевъ.

Рис. 10. Первая система элементов Д. И. Менделеева.

Обратите внимание, что в таблице имеется четыре пробела. Недостает четырех элементов с соответствующими значениями атомных масс и химическими свойствами. Тем самым Д. И. Менделеев предсказывает, что должны существовать еще неизвестные элементы. В последующем им были разработаны другие формы периодической таблицы.

В 1871 г. Д. И. Менделеев сформулировал открытый им закон:

Свойства элементов, а также их простых и сложных соединений находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

Закон получил название *периодического закона химических элементов.*

Убежденный в объективности и реальности сформулированного им закона, Д. И. Менделеев не только предсказывает существование некоторых химических элементов, но и характеризует их свойства.

Глубокую веру в справедливость закона Д. И. Менделеев высказал в словах: «Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а обещаются только надстройка и развитие».

В XIX в. еще не было известно о строении атома. Однако Д. И. Менделеев фактически постоянно пользовался порядковым номером элемента. Тем самым он предвидел главный фактор, который определяет свойства элементов. Он ожидал, что в будущем раскроется сущность порядкового номера элемента и причина периодичности.

Д. И. Менделеев отмечал, что периодическая система ставит вопрос о строении и превращении атомов. Он писал: «Легко предположить... что атомы... суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей... что называемое нами неделимым... неделимо только обычными химическими силами». Его предвидение полностью подтвердилось.

Создание теории химического строения А. М. Бутлеровым и открытие периодического закона химических элементов Д. И. Менделеевым ознаменовали этап становления и развития химической атомистики и на ее основе полного оформления атомно-молекулярного учения.

В конце XIX в. были сделаны выдающиеся открытия в области физики. В это время стало известно, что атом имеет сложное строение. Учение об электронной оболочке атома заложило основу представлений об электрической природе химической связи. Начался современный этап развития химии.

? **1.** Вычислите относительную атомную массу брома по известным атомным массам хлора (35,5) и иода (127).

2. Почему закон октав нельзя принять за основу систематизации химических элементов?

3. По какому радиусу радиально-круговой таблицы элементов (см. рис. 8) расположены элементы, противоречащие расположению элементов-аналогов в современной периодической таблице элементов?

4. Обратитесь к рисунку 9. В каких случаях вертикально расположенные элементы-аналоги отвечают их положению в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева?

5. Приведите формулы оксидов элементов 3-го периода. Как в ряду этих оксидов изменяются кислотно-основные свойства? Составьте уравнения реакций с водой: а) оксида натрия (I); б) оксида хлора (VII). Каковы кислотно-основные свойства продуктов этих реакций?

6. Объясните изменение силы кислот в ряду

$$H_4SiO_4—H_3PO_4—H_2SO_4—HClO_4$$

7. За честь открытия предсказанных элементов Д. И. Менделеевым боролись европейские страны и ученые и, когда находили эти элементы, называли по названию своих стран: галлий, скандий, германий, рений. Каково положение этих элементов в периодической таблице? Каковы высшие оксиды этих элементов? В честь каких стран они получили свое название?

8. Прокомментируйте на конкретных примерах слова Н. А. Фигуровского: «История химии отчетливо показывает, что каждой исторической эпохе свойственны определенные и характерные ей главные направления исследований и вполне определенный характер (содержание) новых экспериментальных открытий, а также теоретических обобщений».

9. Лауреат Нобелевской премии Луи де Бройль писал: «Мы никогда не должны забывать, что каждый успех нашего познания ставит больше проблем, чем решает». Как вы понимаете это высказывание? Согласны ли вы с этим утверждением?

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Химические элементы. Периодическая система химических элементов

Начала Вселенной — атомы и пустота. Все же остальное существует лишь во мнении.

Демокрит (400 лет до н. э.)

Под именем элементов должны подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств. Если простому телу соответствует понятие о частице, то элементу отвечает понятие об атоме. Углерод есть элемент, а уголь, графит, алмаз суть тела простые.

Д. И. Менделеев

§ 7. Химический элемент — вид атомов с одинаковым зарядом ядра

1. По учебникам химии и физики для 8 и 9 классов повторите понятия: атом, атомное ядро, нейтрон, протон, электрон, радиоактивность, ядерные реакции. 2. Мысленно представьте размеры тел, имеющих радиус: а) 1 м; б) 1 дм ($1 \cdot 10^{-1}$ м); в) 1 см ($1 \cdot 10^{-2}$ м); г) 1 мм ($1 \cdot 10^{-3}$ м); д) 1 мк ($1 \cdot 10^{-4}$ м); е) 1 нм ($1 \cdot 10^{-9}$ м); ж) 1 пм ($1 \cdot 10^{-12}$ м); з) 1 фм ($1 \cdot 10^{-15}$ м). При каком значении радиуса теряется возможность наглядно представить размер тела?

Как вы знаете, атом состоит из взаимодействующих между собой положительно заряженного ядра и окружающих его отрицательно заряженных электронов. Масса атома составляет порядка 10^{-27}—10^{-25} кг, а радиус — порядка 10^{-10} м. Радиус же атомного ядра в сто тысяч раз меньше радиуса атома и составляет порядка 10^{-15} м.

$$\text{Радиус атома } \frac{1}{10\,000\,000\,000} \text{ м}$$

$$\text{Радиус ядра } \frac{1}{1\,000\,000\,000\,000\,000} \text{ м}$$

Несмотря на такие невообразимые малые размеры, атомы имеют очень сложное строение. Наибольшее влияние на свойства атомов оказывают входящие в их состав три вида элементарных частиц: протоны, нейтроны, электроны. Значения их масс и зарядов указаны в таблице 3.

Таблица 3. **Сведения о некоторых элементарных частицах**

Частица	Символ	Масса покоя		Заряд, Кл
		кг	относительная масса, а. е. м.	
Протон	p	$1{,}673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$
Нейтрон	n	$1{,}675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0
Электрон	$\bar{e}$	$9{,}109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$

Масса протона и нейтрона (нуклоны) порядка 10^{-27} кг, а электрона — 10^{-31} кг.

Масса электрона	$\frac{9{,}109}{10\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000}$ кг

Масса электрона почти в 1840 раз меньше массы нуклона. Поэтому масса атома практически равна массе ядра — сумме масс нуклонов.

Вследствие столь ничтожных масс и размеров элементарных частиц строение и свойства атомов нельзя объяснить с помощью положений классической физики. Свойства микрочастиц описывает *квантовая механика* (волновая механика). С основами этой науки вы ознакомитесь в курсе физики 11 класса. Закономерности квантовой (волновой) механики для объяснения химических явлений мы используем в заключительном разделе нашего курса.

Напомним, что ядро атома состоит из нуклонов — протонов и нейтронов. Носители положительного заряда — протоны определяют заряд ядра и, следовательно, атомный (порядковый) номер химического элемента, т. е. его индивидуальность.

Важнейшей характеристикой ядра является *массовое* (нуклонное) *число* A, которое равно общему числу нуклонов — протонов Z и нейтронов N, входящих в состав ядра:

$$A = Z + N$$

Массовое число и атомный номер элемента (число протонов) обозначают числовыми индексами слева от символа химического элемента — верхний индекс означает массовое число, нижний — заряд ядра:

$$^{A}_{Z}\text{Э}$$

Разновидность атомных ядер, характеризующихся определенным числом нуклонов — протонов Z и нейтронов N, называют *нуклидами*. Нуклиды с одинаковыми Z, но разными N называют

изотопами. Так, изотопами урана являются $^{238}_{92}U$ (92 *p*, 146 *n*), $^{234}_{92}U$ (92 *p*, 142 *n*).

Энергия связи нуклонов в ядрах атомов в миллион раз превышает энергию химической связи. Поэтому при химических превращениях вещества ядра атомов не разрушаются, т. е. химические элементы сохраняются. При химических реакциях происходит лишь перегруппировка атомов.

? 1. Как вы знаете, в качестве единицы масс элементарных частиц, атомов, молекул применяется *атомная единица массы* (а.е.м.); она равна 1/12 массы нуклида ^{12}C: 1 а.е.м. $= 1{,}661 \cdot 10^{-27}$ кг. Вычислите (с точностью до третьего знака после запятой) относительную массу: а) протона; б) нейтрона; в) атома водорода ^{1}H; г) атома урана ^{238}U; д) молекулы водорода H_2.

2. Укажите состав ядер ^{12}C, ^{16}O, ^{1}H, ^{2}H, ^{40}Ca, ^{42}Ca, ^{43}Ca. Атомные номера элементов найдите по их положению в периодической системе химических элементов.

3. Природный хлор представляет собой смесь изотопов ^{35}Cl (75,5%) и ^{37}Cl (24,47%). Относительная атомная масса изотопа ^{35}Cl равна 34,964, а изотопа ^{37}Cl — 36,961. Вычислите относительную атомную массу хлора.

4. Как изменяется состав ядер атомов в результате следующих превращений?

а) $^{234}_{92}U \rightarrow {}^{230}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$ б) $^{209}_{83}Bi + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{211}_{85}At + 2{}^{1}_{0}n$

5. В 1974 г. под руководством Г. Н. Флерова осуществлен синтез элемента № 107 с массовым числом 261 ($^{261}_{107}Э$) при взаимодействии ^{209}Bi и ^{54}Cr. Составьте уравнение этой ядерной реакции.

6. Как вы думаете, почему радиус атомного ядра значительно (в 10^5 раз) меньше радиуса электронной оболочки атома, несмотря на большое число нуклонов в ядре?

7. Составьте уравнение ядерной реакции

$$^{255}Es + {}^{4}He \longrightarrow {}^{256}Md$$

8. Для производства полупроводников требуются кристаллы кремния, в которых чрезвычайно равномерно распределены атомы фосфора. Химическими методами подобную однородность обеспечить не удается. Эта проблема решается при облучении кристалла кремния нейтронами, образующимися в ядерном реакторе.

Составьте уравнение превращения атомов кремния при облучении нейтронами в атомы фосфора.

§ 8. Электронная оболочка атома

Теория строения электронной оболочки атома должна отвечать на главные вопросы химии. Вот некоторые из них: чем определяется периодическая зависимость свойств элемента от его атомного номера? Почему атомы образуют химические соединения? Почему состав и свойства химических соединений подчиняются периодическому закону?

Еще раз подчеркнем, что теория строения электронной оболочки атома основана на законах квантовой (волновой) механики. Классическая механика непригодна для описания электронной оболочки атома. В частности, непригодно представление о движении электрона в атоме по какой-то орбите. Согласно квантовой механике, можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в данном объеме пространства вокруг ядра. В качестве *модели* состояния электрона в атоме принято представление об *электронном облаке*, которое можно интерпретировать следующим образом. Допустим (невозможное!), что в какой-то момент времени удалось сфотографировать положение электрона в пространстве вокруг ядра. На фотографии это будет выглядеть в виде точки. Если повторить такое фотографирование через малые промежутки времени много-много раз, то на фотопленке электрон будет представлен все в новых положениях. При наложении большого числа таких фотопленок друг на друга образуется картина, напоминающая облако (рис. 11). Облако окажется наиболее плотным там, где наиболее вероятно нахождение электрона. Облако окажется тем меньшим по размеру и плотнее по распределению заряда, чем прочнее электрон связан с ядром.

Область пространства вокруг ядра атома, в котором вероятность пребывания электрона определяется 90—95%, называют *атомной орбиталью.*

Как вы знаете из курса «Химия-8», атомные орбитали отличаются энергией, размером, формой и положением в пространстве относительно ядра. *s*-Орбитали имеют форму шара, *p*-орбитали — форму гантели (рис. 12). Форма *d*- и *f*-орбиталей сложнее.

Орбитали, близкие по размерам, составляют слой (рис. 13). Номера слоев $n=1, 2, 3, 4 \ldots \infty$. При $n=\infty$ электрон находится в бесконечности, т. е. атом превращается в положительно заряженный ион. Число орбиталей в слое равно n^2, число электронов — $2n^2$. Уровни энергии электронов данного слоя обозначают *s*, *p*, *d*, *f*.

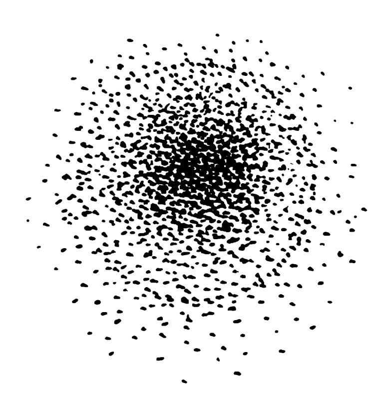


Рис. 11. Электронное облако (окружностью очерчена орбиталь).

Напомним, что *s*-уровень состоит из одной орбитали, *p*-уровень — из трех, *d*-уровень — из пяти и *f*-уровень — из семи орбиталей. В каждой из орбиталей могут находиться два электрона. Таким образом, возможное число *s*-электронов в данном слое равно 2, *p*-электронов — 6, *d*-электронов — 10 и *f*-электронов — 14. По возрастанию энергии последовательность орбиталей можно представить в виде следующего ряда (рис. 14): $1s<2s<2p<3s<3p<$ $<4s<3d<4p<5s<4d<5p<6s<$ $<5d<4sf<6p$ и т. д.

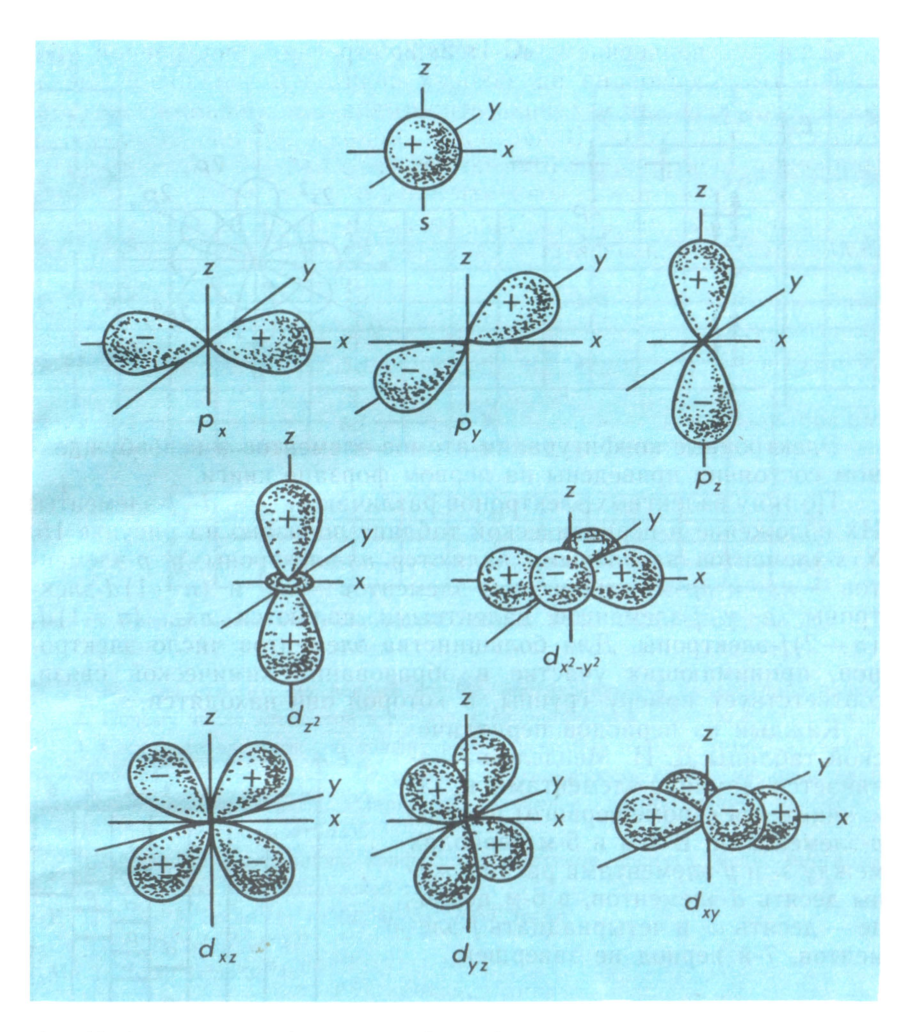
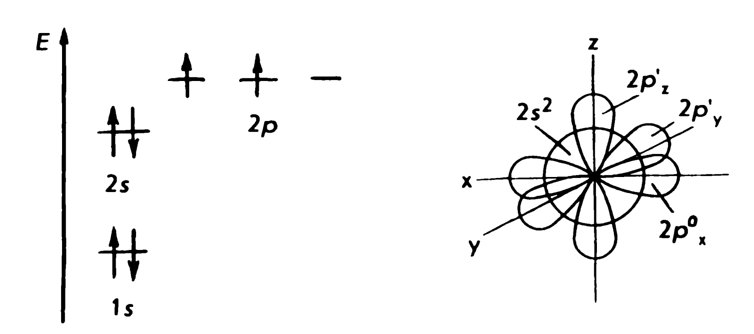


Рис. 12. Форма *s*-, *p*- и *d*-атомных орбиталей.

Понятно, что электронная оболочка атома наиболее устойчива, когда его электроны находятся в энергетически наиболее выгодных орбиталях. Нахождение двух электронов на одной орбитали (вследствие взаимного отталкивания) энергетически менее выгодно, чем нахождение их на двух орбиталях одинаковой энергии.

Исходя из этих положений, составим электронную конфигурацию атома углерода. Его атомный номер $Z=6$. Следовательно, в ядре атома углерода находятся 6 протонов, а в электронной оболочке — 6 электронов. Два из них находятся в 1*s*-состоянии, два других — в 2*s*-состоянии и два электрона — в 2*p*-состоянии:

$_6C\ 1s^22s^22p^2$



Электронные конфигурации атомов элементов в невозбужденном состоянии приведены на первом форзаце книги.

По типу валентных электронов различают s-, p-, d-, f-элементы. Их положение в периодической таблице показано на рисунке 15. У s-элементов валентными являются ns-электроны, у p-элементов — ns- и np-электроны, у d-элементов — ns- и $(n-1)d$-электроны, а у f-элементов валентными являются ns-, $(n-1)d$, $(n-2)f$-электроны. Для большинства элементов число электронов, принимающих участие в образовании химической связи, соответствует номеру группы, в которой они находятся.

Каждый из периодов периодической таблицы Д. И. Менделеева начинается двумя s-элементами и заканчивается (кроме первого) шестью p-элементами. В 4-м и 5-м периодах между s- и p-элементами расположены десять d-элементов, в 6-м периоде — десять d- и четырнадцать f-элементов, 7-й период не завершен.

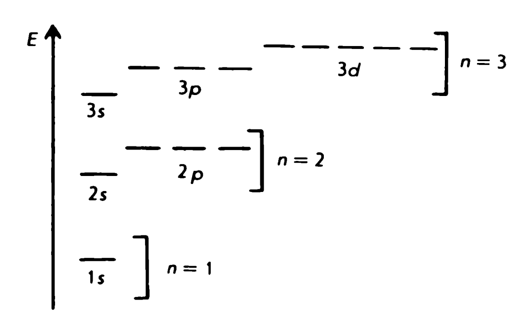


Рис. 13. Энергетическая схема уровней орбиталей трех слоев электронной оболочки атома.

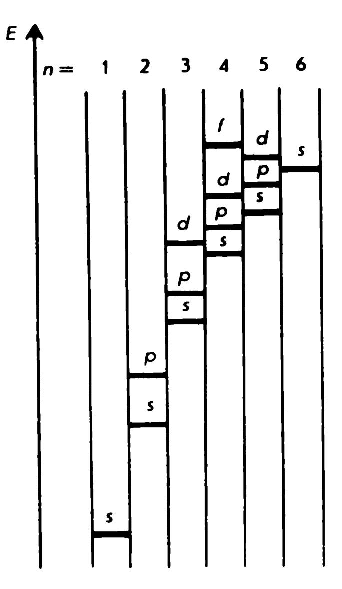


Рис. 14. Схема энергетических уровней орбиталей многоэлектронных атомов.

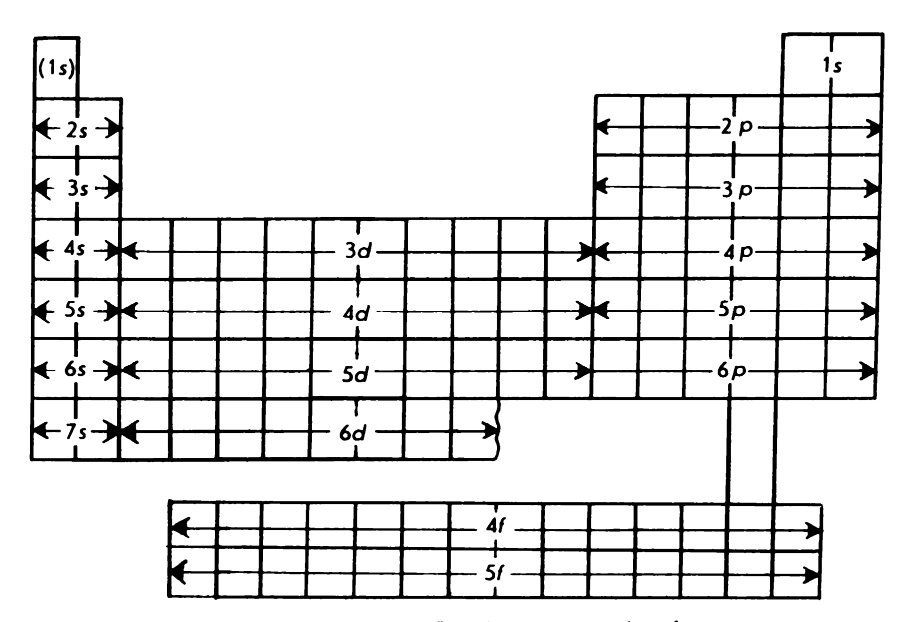


Рис. 15. Расположение в периодической таблице *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов.

? 1. Как вы ответите на первый вопрос, поставленный в начале параграфа?

2. Почему число элементов в периодах периодической таблицы неодинаково?

3. Составьте электронную конфигурацию невозбужденного атома: а) азота; б) фосфора; в) мышьяка. Составьте энергетическую схему распределения электронов по орбиталям. Нарисуйте взаимное расположение валентных *s*- и *p*-орбиталей в этих атомах.

4. Обоснуйте электронную конфигурацию атомов висмута, меди, марганца по их положению в периодической таблице:

$_{83}$Bi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

$_{29}$Cu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

$_{25}$Mn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

§ 9. Периодические свойсiва химических элементов

1. Как формулируется периодический закон? 2. Почему проявляют сходство в свойствах химические элементы: а) Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (щелочные металлы); б) F, Cl, Br, I, At (галогены)? 3. Каковы характерные свойства: а) щелочных металлов; б) галогенов?

Напомним современную формулировку периодического закона Д. И. Менделеева: *свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от заряда их атомных ядер.*

По мере роста атомного номера элемента периодически повторяются сходные электронные конфигурации валентных электро-

нов. Этим-то и объясняется периодический характер изменения свойств в ряду химических элементов. Так, общность свойств щелочных металлов (s-элементов) определяет конфигурация валентных электронов ns^1:

$$\begin{array}{cccccc} \mathrm{Li} & \mathrm{Na} & \mathrm{K} & \mathrm{Rb} & \mathrm{Cs} & \mathrm{Fr} \\ 2s^1 & 3s^1 & 4s^1 & 5s^1 & 6s^1 & 7s^1 \end{array}$$

Общность свойств галогенов (p-элементов) определяет конфигурация внешнего электронного слоя атомов (ns^2np^5):

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{F} & \mathrm{Cl} & \mathrm{Br} & \mathrm{I} & \mathrm{At} \\ 2s^22p^5 & 3s^23p^5 & 4s^24p^5 & 5s^25p^5 & 6s^26p^5 \end{array}$$

При одинаковом числе валентных электронов атомы элементов данной подгруппы различаются атомным радиусом. Как видно из рисунка 16, зависимость радиуса атомов от атомного номера элементов носит отчетливо выраженный периодический характер. В периодах периодической таблицы по мере увеличения заряда ядра радиусы атомов в общем уменьшаются. Наибольшее уменьшение атомных радиусов наблюдается у элементов малых периодов, так как у них заполняется внешний электронный слой. В больших периодах в семействах d- и f-элементов наблюдается менее резкое уменьшение радиусов, так как заполнение орбиталей электронами происходит в пред- и предпредвнешнем слоях. В подгруппах элементов радиусы атомов в общем увеличиваются.

Свойства химических элементов в значительной степени опре-

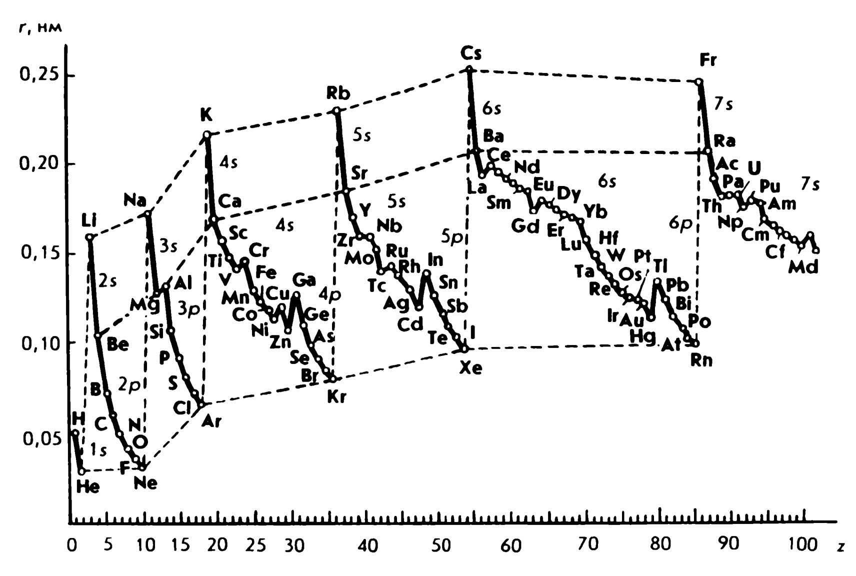


Рис. 16. Радиусы атомов элементов находятся в периодической зависимости от их атомного номера.

деляются способностью их атомов терять или приобретать электроны. Эта способность оценивается энергией ионизации атома и сродством атома к электрону.

Энергией ионизации атома $E_и$ *называется энергия, необходимая для отрыва электрона от атома:*

$$Э^\circ + E_и = Э^+ + \bar{e}$$

Для многоэлектронных атомов энергия ионизации $E_{1и}$, $E_{2и}$, $E_{3и}$, ..., $E_{nи}$ соответствует отрыву первого, второго, третьего и т. д. электронов. Очевидно, что $E_{1и} < E_{2и} < E_{3и} < ... < E_{nи}$, так как увеличение числа оторванных электронов приводит к возрастанию положительного заряда образующегося иона.

Кривая зависимости энергии отрыва электрона от атомного номера элемента имеет явно выраженный периодический характер (рис. 17). Наименьшей энергией ионизации обладают *s*-элементы I группы (щелочные металлы), наибольшей — *s*- и *p*-элементы VIII группы (благородные газы). Подобное возрастание энергии ионизации при переходе от щелочных металлов к благородным газам обусловливается возрастанием заряда ядра и притяжением к нему валентных электронов. Как видно из рисунка 17, в подгруппах *s*- и *p*-элементов с возрастанием атомного номера

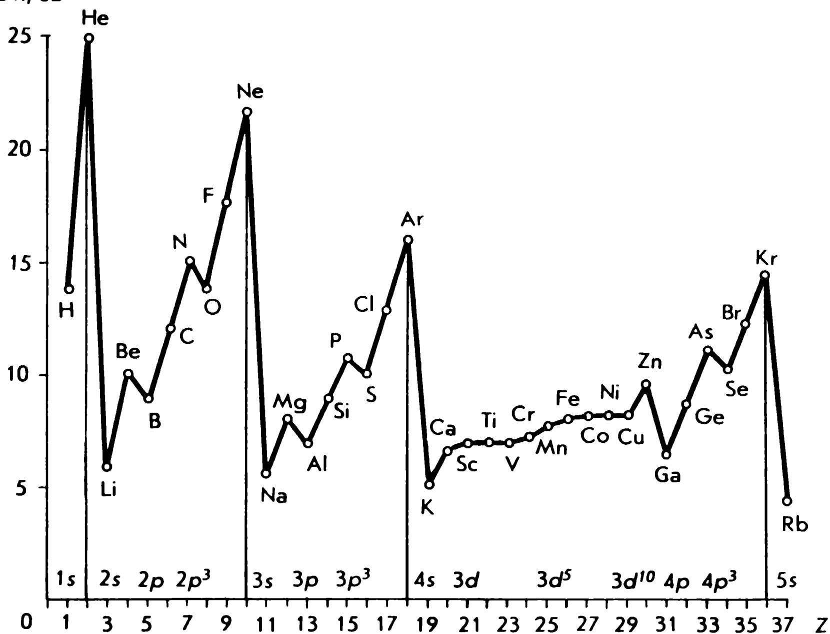


Рис. 17. Энергия ионизации атомов находится в периодической зависимости от атомного номера химических элементов.

элемента проявляется тенденция к уменьшению энергии ионизации атомов.

Сродством к электрону E_c *называют энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательно заряженный ион:*

$$Э + \bar{e} = Э^- \pm E_c$$

Наибольшее сродство к электрону проявляют атомы с конфигурацией валентных электронов — s^2p^5 (галогены). Атомы с электронной конфигурацией s^2 и s^2p^6 не проявляют сродства к электрону.

Способность атома в соединении оттягивать на себя электронное облако (приобретать отрицательный заряд) называют его электроотрицательностью. Как видно из рисунка 18 и таблицы 4, наибольшей электроотрицательностью обладают галогены, наименьшей — благородные газы.

На рисунке 19 показаны закономерности в изменении по периодам и группам периодической таблицы радиусов атомов, энергии ионизации атомов, электроотрицательности элементов. По значению электроотрицательности наиболее неметаллическим элементом является фтор, наиболее металлическим — франций.

? 1. Почему в подгруппах *s*- и *p*-элементов с возрастанием заряда ядра проявляется тенденция к возрастанию радиусов атомов?

2. Энергия последовательной ионизации атома алюминия имеет следующие значения (кДж/моль):

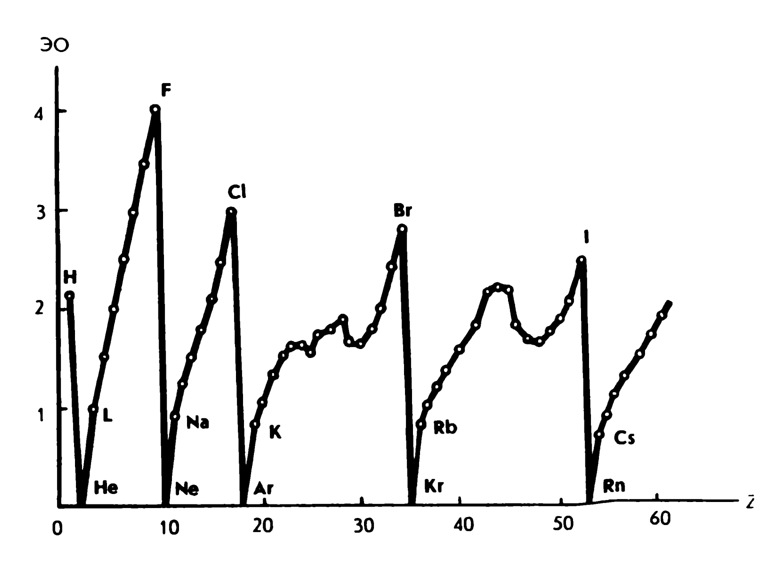


Рис. 18. Зависимость электроотрицательности элементов от их атомного номера (электроотрицательность лития принята за 1,0).

Таблица 4. **Электроотрицательность (ЭО) некоторых элементов**

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
Li	1,0	Na	0,9	K	0,8	Rb	0,8
Be	1,5	Mg	1,2	Ca	1,0	Sr	1,0
B	2,0	Al	1,5	Sc	1,3	In	1,3
C	2,5	Si	1,8	Ge	1,7	Sn	1,7
N	3,0	P	2,1	As	2,0	Sb	1,8
O	3,5	S	2,5	Se	2,4	Te	2,1
F	4,0	Cl	3,0	Br	2,8	I	2,6

$$Al \xrightarrow[580]{} Al^{+} \xrightarrow[1815]{} Al^{2+} \xrightarrow[2740]{} Al^{3+} \xrightarrow[11\,600]{} Al^{4+}$$

а) Почему значения энергии последовательной ионизации атома возрастают?

б) Почему наиболее резкий рост энергии ионизации наблюдается при отрыве из электронной оболочки алюминия четвертого электрона?

3. Как вы думаете, почему атомы с конфигурацией валентных электронов (s^2p^6) не проявляют сродства к электрону? В обоснование ответа приведите схему распределения валентных электронов по орбиталям атомов Be, Ne.

4. Сравните энергии ионизации атомов элементов 2-го периода. Выскажите соображения, почему в ряду элементов периода энергия ионизации атомов изменяется немонотонно. Почему, например, энергия ионизации атомов B и O меньше, чем соответственно атомов Be и N?

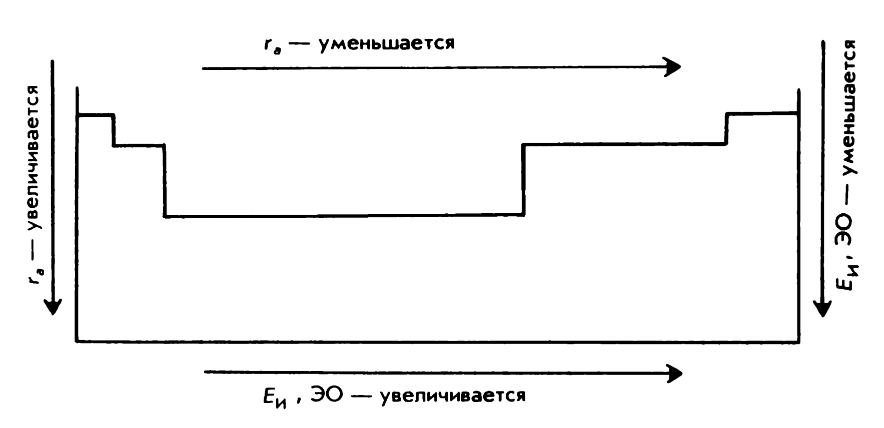


Рис. 19. Тенденции в характере изменения атомного радиуса r_a, энергии ионизации атома $E_и$, электроотрицательности элементов ЭО в периодах и группах периодической системы.

Степени окисления элементов (Упражнения)

Для составления формул соединений, для уравнивания окислительно-восстановительных реакций используют понятие «степень (состояние) окисления элемента». Под степенью окисления элемента понимают положительное или отрицательное число, которое приписывают элементу в соединении. Значения степеней окисления элементов зависят от строения их атомов, поэтому они подчиняются периодическому закону. На рисунке 20 показано периодическое изменение высшей и низшей степеней окисления *s*- и *p*-элементов.

Напомним правила, которых следует придерживаться при использовании понятия «степень окисления элемента».

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю. Так, нулевая степень окисления элемента проявляется в молекулах H_2, O_2, Cl_2, кристаллах C, Al.

2. Степень окисления элемента в одноатомном ионе численно равна заряду иона. Например, степень окисления натрия в ионе Na^+ равна $+1$, хлора в ионе Cl^- равна -1.

3. Знак степени окисления элементов в соединении зависит от их электроотрицательности. Положительную степень окисления имеет менее электроотрицательный элемент, отрицательную степень окисления проявляет более электроотрицательный элемент. Так, электроотрицательность C равна 2,5, а O равна 3,5. Следовательно, в CO_2 степень окисления углерода положительная, кислорода — отрицательная. В соединении Mg_2C степень окисления C отрицательная, а Mg — положительная (ЭО Mg равна 1,2).

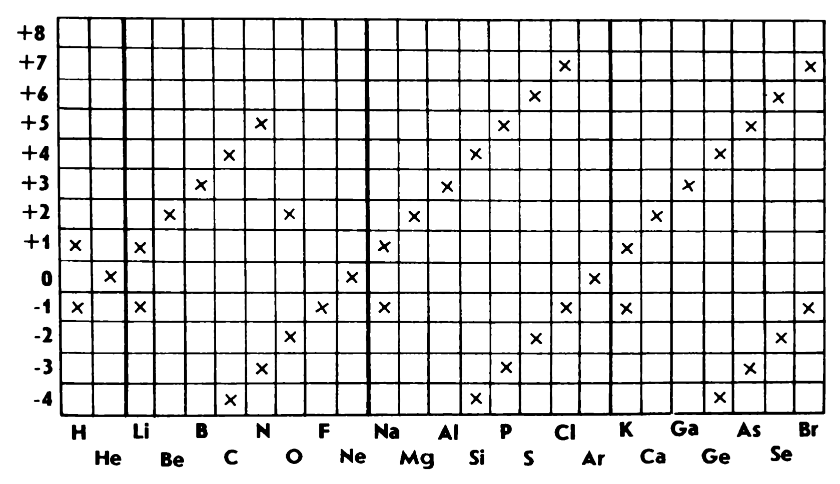


Рис. 20. Периодическое изменение высших и низших степеней окисления в ряду *s*- и *p*-элементов.

4. Степень окисления наиболее электроотрицательного элемента фтора в соединениях с другими элементами всегда равна —1.

5. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в сложном ионе численно равна его заряду. Так, в ионе NH_4^+ сумма степеней окисления четырех атомов H равна 4(+1). Поэтому степень окисления N составляет —3.

6. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна нулю. Так, в NH_4Cl сумма степеней окисления водорода равна 4 (+1), степень окисления хлора —1. Следовательно, степень окисления азота —3.

7. Для алгебраических операций пользуются степенями окисления, записываемыми с помощью арабских цифр с указанием знака. В названиях соединений состояние окисления элемента указывают римскими цифрами в скобках после названия. Например, Na_2SO_3 — сульфат натрия (IV); Na_2SO_4 — сульфат натрия (VI).

? 1. Определите степени окисления элементов в: а) CH_4; б) CO_2; в) SF_6; г) SO_2Cl_2; д) H_2SO_4; е) SO_3^{2-}; ж) SO_4^{2-}.

2. Составьте формулы: а) оксида азота (I); б) оксида азота (II); в) оксида азота (III); г) оксида азота (IV); д) оксида азота (V).

3. Приведите названия соединений: а) $NaNO_3$; б) $NaNO_2$; в) SO_3; г) SO_2; д) Fe_2O_3; е) FeO.

4. Какую степень окисления проявляет кислород в пероксиде водорода H_2O_2?

В этом соединении атомы кислорода связаны в группировку —O—O—. Суммарная степень окисления двух атомов водорода +2. Следовательно, степень окисления кислорода —1.

5. Каковы степени окисления элементов в соединениях: а) C_2H_6; б) O_2F_2; в) C_2H_4; г) C_2H_2; д) S_6F_2; е) H_2S_6?

6. Составьте формулы оксидов, отвечающих высшей степени окисления элементов 3-го периода.

7. На рисунке 21 приведена часть периодической таблицы с оставленными Д. И. Менделеевым незаполненными клетками для еще неоткрытых элементов, свойства которых он предсказал. Опишите их свойства, исходя из положения элементов в периодической таблице, по следующему плану: а) электронная конфигурация атома; б) высшая степень окисления элемента; в) состав оксида, гидроксида, хлорида, отвечающих высшей степени окисления элемента; г) характеристика простого вещества — является ли оно металлом или неметаллом.

	B 10,81	**C** 12,01	**N** 14,01
	Al 26,98	**Si** 28,09	**P** 30,97
Zn 65,37	?	?	**As** 74,92
Cd 112,41	**In** 114,82	**Sn** 118,69	**Sb** 121,75

Рис. 21. Фрагмент периодической таблицы химических элементов.

8. Д. И. Менделеев писал: «По мере возрастания атомного веса элементы сперва

имеют все новые изменчивые свойства, а потом эти свойства вновь повторяются в новом периоде... и в той же последовательности, как и в предшествовавшем ряду. А потому закон периодичности можно сформулировать следующим образом: свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от их атомного веса».

Приведите примеры, иллюстрирующие это высказывание.

9. Очевидно, вы обратили внимание, что свойства элементов в периодах и группах периодической таблицы изменяются немонотонно (см. рис. 16, 17, 18). На графиках, иллюстрирующих изменение того или иного свойства химических элементов в зависимости от их атомного номера, наблюдаются внутренние минимумы и максимумы. Это — следствие проявления вторичной периодичности. Как вы думаете, почему проявляется вторичная периодичность? О явлении вторичной периодичности вы можете прочитать в вузовских учебниках, например: А х м е т о в Н. С. Общая и неорганическая химия.

После изучения темы «Химические элементы. Периодическая система химических элементов» вы должны уметь:

объяснять структуру периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева;

по положению элемента в периодической таблице определять электронную конфигурацию его атома;

строить приближенную энергетическую диаграмму и распределять электроны по орбиталям атома;

объяснять характер зависимости от атомного номера элементов первой энергии ионизации атомов;

объяснять характер изменения атомных радиусов в зависимости от атомного номера элемента;

объяснять смысл понятия «сродство к электрону»;

приписывать степени окисления элементам по формулам соединений;

объяснять закономерности в изменении по периодам периодической таблицы: а) электроотрицательности элементов; б) значений высшей положительной и низшей отрицательной степеней окисления элементов;

характеризовать состав и кислотно-основные свойства высших оксидов *s*- и *p*-элементов в зависимости от положения элементов в периодической таблице.

МОЛЕКУЛЫ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Молекула — микрочастица, образованная из атомов и способная к самостоятельному существованию. Имеет постоянный состав.

Большой энциклопедический словарь

Атом характеризуется в основном поведением и распределением электронов вокруг ядра; это же справедливо и для молекул.

Ч. Коулсон

Теория химической связи должна отвечать на вопросы: почему атомы объединяются друг с другом в химическое соединение? Почему химическое соединение имеет данный состав? Почему химическое соединение имеет данное строение?

По учебникам неорганической химии и физики для 8 и 9 классов повторите понятия: молекула и образование ее из атомов, атомная орбиталь, химическая связь и ее природа.

§ 10. Почему атомы объединяются друг с другом в химическое соединение!

Под химическим соединением понимают индивидуальное вещество, в котором атомы одного или нескольких элементов связаны между собой химической связью. В настоящее время известно примерно 15 миллионов химических соединений. Вещество, образованное атомами одного элемента, называется простым.

Рассмотрим простейшую из возможных молекулярных систем — молекулярный ион водорода H_2^+. В нем один электрон движется в поле двух протонов — ядер водорода H^+. В этой системе действуют электростатические сила притяжения и сила отталкивания (рис. 22).

Сила отталкивания проявляется между одноименно положительно заряженными ядрами H^+ (рис. 22, *а*). Сила притяжения действует между отрицательно заряженным электроном $\bar{e}$ и положительно заряженными ядрами — протонами — H_A^+ и H_B^+ (рис. 22, *б*, *в*).

Сила межъядерного отталкивания $f_{H_A^+ H_B^+}$ направлена вдоль оси расположения ядер; она стремится развести ядра (см. рис. 22, *а*). Очевидно, молекула образуется в том случае, если равнодействующая сил притяжения и отталкивания будет равна нулю. Это возможно, если взаимное отталкивание ядер H_A^+ и H_B^+

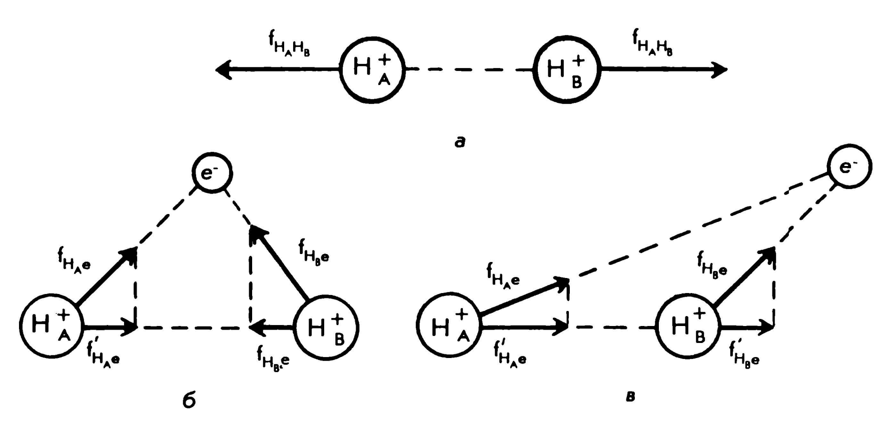


Рис. 22. Силы взаимодействия между ядрами и электроном в молекулярном ионе H_2^+.

компенсируется притяжением электрона к ядрам. Возможность этого состояния зависит от местоположения электрона относительно ядер H_A^+ и H_B^+. Конечно, точно определить положение электрона в молекуле невозможно. Но можно рассмотреть вероятность его нахождения в пространстве относительно ядер.

Так, в любой момент времени электрон может оказаться в положении, изображенном на рисунке 22, *б*. В другой момент времени электрон может находиться уже в новом положении, например изображенном на рисунке 22, *в*. Обозначим силы притяжения электрона к протонам $f_{H_A \bar{e}}$ и $f_{H_B^+ \bar{e}}$, а их проекции на ось расположения ядер обозначим $f'_{H_A \bar{e}}$ и $f'_{H_B^+ \bar{e}}$.

Когда электрон находится в положении *б*, то его притяжение (силы $f_{H_A \bar{e}}$ и $f_{H_B \bar{e}}$) к протонам способствует их сближению, компенсируя силу отталкивания ($f_{H_A^+ H_B^+}$). Когда же электрон нахо-

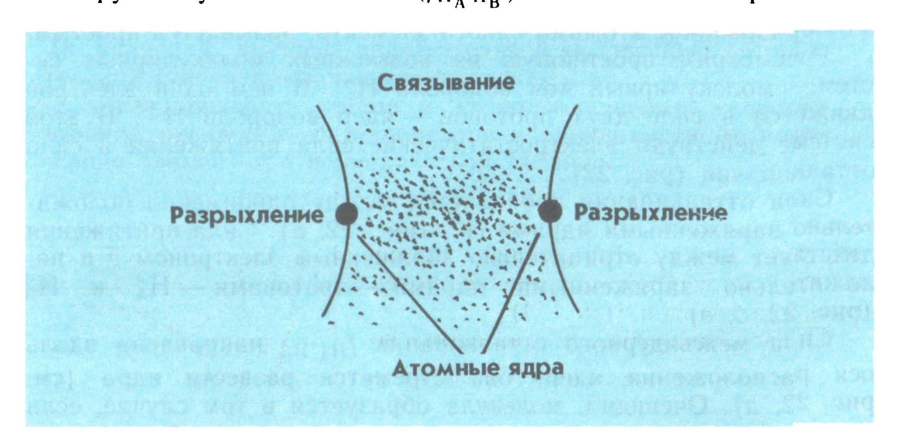


Рис. 23. В молекулярном ионе H_2^+ имеется область связывания и разрыхления.

дится в положении *в*, силы притяжения ($f_{H_A^+\bar{e}}$ и $f_{H_B^+\bar{e}}$) направлены в одну сторону. В этой ситуации сила отталкивания протонов не компенсируется силой притяжения.

Обобщая эти рассуждения, можно сказать, что в молекуле имеются *область связывания* и *область антисвязывания*, или *разрыхления* (рис. 23). В приведенном примере, если электрон находится в области связывания, образуется молекулярный ион H_2^+. Если же электрон попадает в область разрыхления, то химическая связь, а значит, и молекулярный ион H_2^+ не образуются.

Таким образом, химическая связь возникает в том случае, если электрон находится между ядрами. Химическая связь осуществляется за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов. Это приводит к выделению энергии при образовании молекулы из атомов. Чем больше выделяется при этом энергии, тем прочнее химическая связь.

Образование молекулы из атомов сопровождается уменьшением энергии (энтальпии) системы ($\Delta H < 0$) и энтропии ($\Delta S < 0$) системы, т. е. этот процесс обратим.

1. Как вы понимаете утверждение: теория химической связи — стержень всей химии?

2. Почему химическая связь в молекуле H_2 прочнее, чем в молекулярном ионе H_2^+?

§ 11. Энергия (прочность) химической связи. Длина связи

Чем объясняется то, что система химически связанных атомов устойчивее системы свободных атомов?

Рассмотрим энергию (прочность) химической связи в молекуле водорода H_2. Она численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы H_2 из атомов H:

$$H + H = H_2, \quad \Delta H = -435 \text{ кДж}$$

Для того чтобы между двумя атомами возникла химическая связь, в системе взаимодействующих атомов должно произойти понижение потенциальной энергии (рис. 24).

Представим себе, что два атома во-

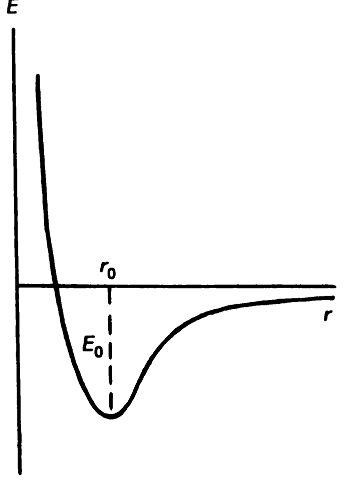


Рис. 24. Потенциальная энергия молекулы H_2 зависит от межъядерного расстояния. Минимум потенциальной энергии отвечает устойчивому состоянию молекулы.

дорода находятся на очень большом расстоянии *r* друг от друга. В этом положении они друг с другом не взаимодействуют. При сближении же атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электроном другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. Когда атомы сближаются на малое расстояние, преобладают силы притяжения и атомы притягиваются друг к другу. Однако при дальнейшем сближении атомов, наоборот, силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения. Поэтому потенциальная энергия системы *E* при сближении атомов вначале понижается, а затем повышается.

Наиболее устойчивое состояние химически связанных атомов наступает тогда, когда силы притяжения и отталкивания уравновешиваются; потенциальная энергия системы оказывается минимальной. Расстояние между ядрами, при котором энергия системы минимальна, называется *длиной связи*. Энергия, необходимая для того, чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они уже не испытывают силы притяжения друг к другу, называется *энергией связи*.

? 1. Почему в ряду HF—HCl—HBr—HI длина связи увеличивается, а энергия связи уменьшается?

	HF	HCl	HBr	HI
Межъядерное расстояние, нм	0,092	0,128	0,141	0,160
Энергия связи, кДж/моль	565	431	364	217

2. Объясните характер изменения межъядерного расстояния и энергии связи в ряду Cl_2—Br_2—I_2.

	Cl_2	Br_2	I_2
Межъядерное расстояние, нм	0,200	0,229	0,267
Энергия связи, кДж/моль	243	199	151

Какова энергия диссоциации этих молекул на атомы?

3. Энергия диссоциации молекулы H_2O на атомы H и O составляет 924 кДж/моль. Какова средняя энергия связи H—O в молекуле воды?

§ 12. Молекулярные орбитали. Молекула H_2

При описании строения вещества используют различные модели, которые основаны на некоторых допущениях, упрощающих сложное явление или понятие, чтобы сделать его наглядным. Таким подходом мы уже воспользовались при обсуждении строения электронной оболочки атома, введя понятие атомной орбитали. Напомним, что атомная орбиталь — это разрешенное энергетическое состояние электрона в атоме. Она характеризует размер электронного облака, его форму и положение относительно ядра.

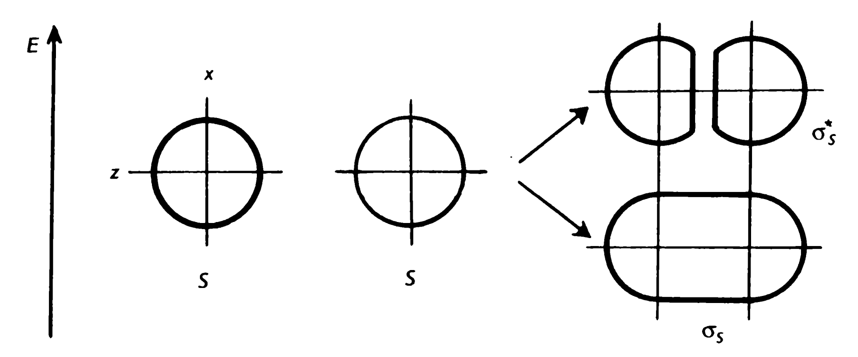


Рис. 25. Молекулярные σ_s- и σ_s^*-орбитали, образуемые при комбинации s-орбиталей двух атомов.

Для описания распределения электронной плотности в молекуле используется представление о *молекулярной орбитали*. Состояние электрона в связывающей области описывает *связывающая молекулярная орбиталь*, в разрыхляющей области — *разрыхляющая молекулярная орбиталь*. Число, энергию, форму молекулярных орбиталей можно определить исходя из числа, энергии, формы орбиталей атомов, составляющих молекулу.

Рассмотрим орбитали молекулы водорода H_2. Допустим, мы сближаем атомы водорода (рис. 25). На каком-то расстоянии происходит перекрывание орбиталей атомов водорода. Из двух атомных орбиталей возникают две молекулярные. Одна из них — связывающая, другая — разрыхляющая. Связывающая МО энергетически более выгодна, чем исходные атомные орбитали. А разрыхляющая молекулярная орбиталь, наоборот, энергетически менее выгодна, чем исходные атомные орбитали.

Сказанное можно представить в виде энергетической диаграммы (рис. 26). На этой диаграмме по вертикали откладывают значения энергии орбиталей E. Слева и справа на диаграмме приводят энергетические уровни атомных орбиталей, в середине — уровни молекулярных орбиталей. Связывающую орбиталь обозначают σ_s, разрыхляющую — σ_s^*.

А какова форма молекулярных орбиталей? Связывающая молекулярная орбиталь охватывает оба атомных ядра (см. рис. 25). Электронная плотность на такой орбитали концентрируется между ядрами. На разрыхляющей орбитали электронная плотность концентрируется за ядрами (см. рис. 25).

В молекуле водорода H_2 два электрона. Очевидно, они должны занимать энергетически наиболее выгодную молекулярную орбиталь, т. е. σ_s-орбиталь. Образование молекулы H_2 из атомов можно представить уравнением

$$2H\ [1s^1] = H_2\ [\sigma s^2]$$

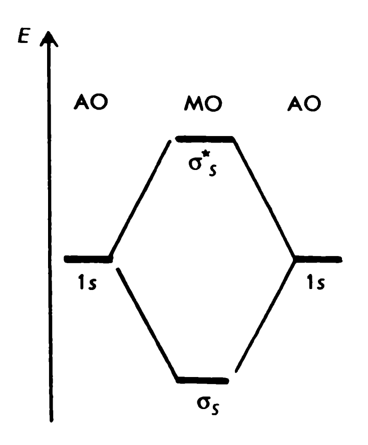


Рис. 26. Энергетическая диаграмма s-атомных и σ_s-молекулярных орбиталей двухатомных молекул элементов 1-го периода.

Характер распределения электронов по орбиталям позволяет оценить *порядок связи*. Он равен полуразности числа связывающих и разрыхляющих электронов:

$$\text{Порядок связи} = \frac{\text{Число связывающих электронов} - \text{Число разрыхляющих электронов}}{2}$$

Нетрудно догадаться, что в молекуле H_2 порядок связи равен 1. Представление о распределении электронной плотности в молекуле и ее свойств с помощью молекулярных орбиталей называется *методом молекулярных орбиталей*.

1. Пользуясь диаграммой на рисунке 26, распределите электроны по молекулярным орбиталям для молекулы He_2. Каков порядок связи в этой молекуле? Существует ли такая молекула?

2. Может ли существовать молекула H_2 с электронной конфигурацией $\sigma_s^1\sigma_s^{*1}$?

3. Попытайтесь представить форму связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей, образуемых при комбинации двух атомных p-орбиталей. Учтите, что p-орбитали имеют форму гантели и могут перекрываться двумя способами.

4. В молекуле N_2 связывающих электронов 8, а разрыхляющих электронов 2. Каков порядок связи в этой молекуле?

§ 13. Молекулы N_2, O_2, F_2

1. Какова электронная конфигурация атомов: а) азота; б) кислорода?
2. Вспомните форму s- и p-орбиталей и их взаимное расположение в пространстве.
3. Почему в отличие от жидкого азота жидкий кислород притягивается магнитом?

Рассмотрим энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей двухатомных молекул элементов 2-го периода. Как вы знаете, у этих элементов валентными являются четыре орбитали: одна

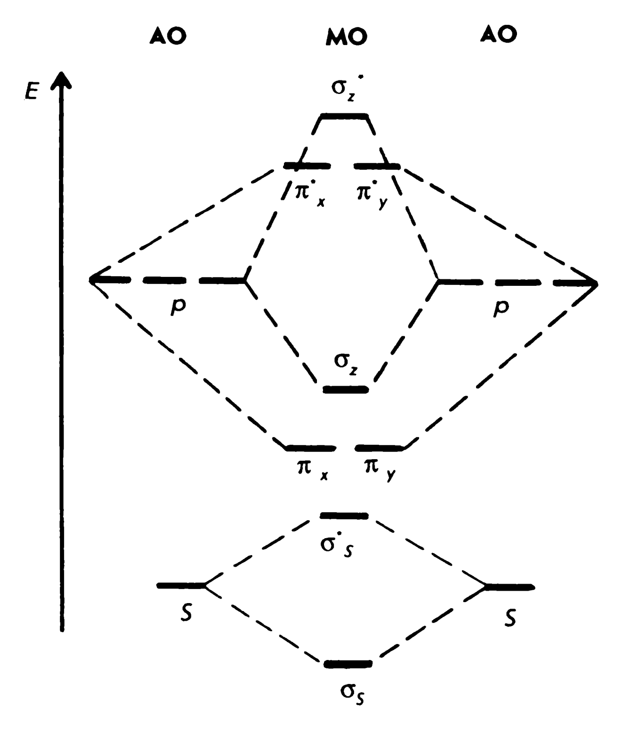


Рис. 27. Энергетическая диаграмма орбиталей двухатомных молекул *s*- и *p*-элементов.

2*s*- и три 2*p*-орбитали. Перекрывание орбиталей двух сближаемых атомов приводит к возникновению четырех связывающих и четырех разрыхляющих молекулярных орбиталей (рис. 27). Комбинация *s*-орбиталей приводит к σ_s- и σ_s^*-молекулярным орбиталям; комбинация p_z-орбиталей порождает σ_z- и σ_z^*-, а комбинация p_x- и p_y-орбиталей приводит к образованию соответственно π_x- и π_x^*-, π_y- и π_y^*-молекулярных орбиталей.

Форма молекулярных орбиталей двухатомных молекул элементов 2-го периода показана на рисунке 28. При комбинации двух 2*s*-орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая σ_s- и разрыхляющая σ_s^*-молекулярные орбитали. По форме они такие же, как и молекулярные орбитали, возникающие за счет комбинации 1*s*-орбиталей (см. рис. 25),— только их размеры больше.

Комбинация *p*-орбиталей приводит к двум типам молекулярных орбиталей. Если комбинируются $2p_z$-орбитали, то образуются орбитали сигма-типа: связывающая σ_z и разрыхляющая σ_z^* (рис. 28, *а*). Если же комбинируются $2p_x$- и $2p_y$-орбитали, то образуются молекулярные орбитали пи-типа: связывающие π_x- и π_y- и разрыхляющие π_x^*- и π_y^*-орбитали (рис. 28, *б*).

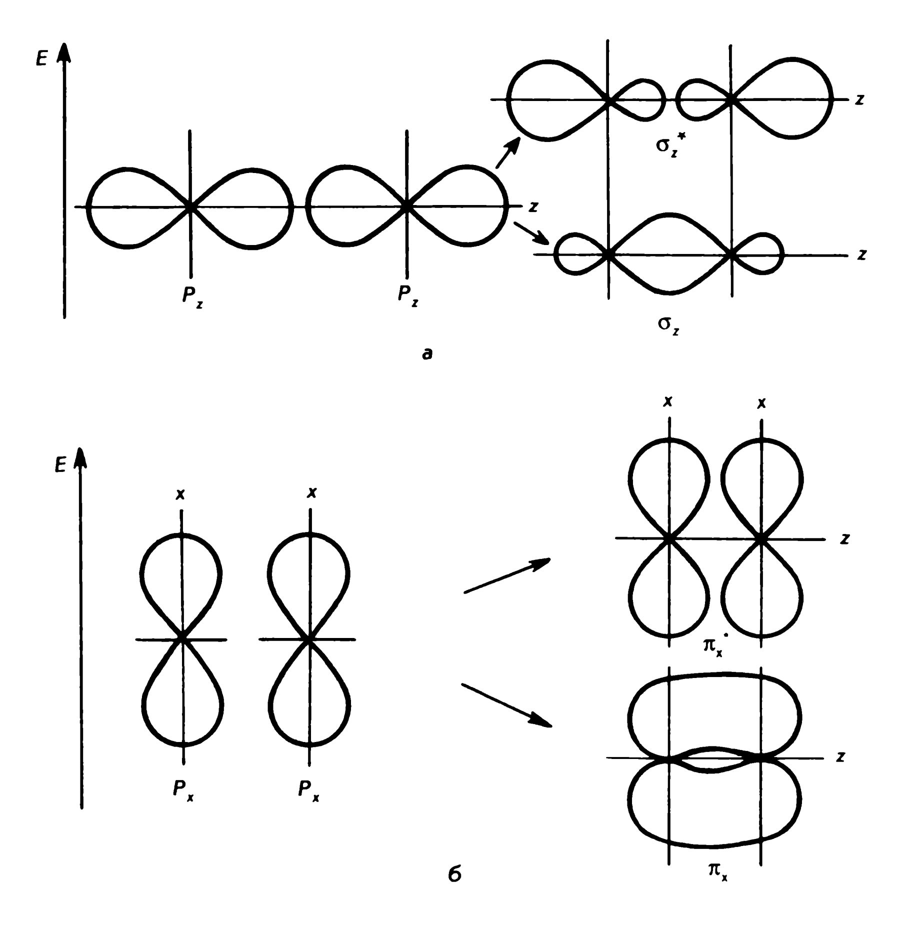


Рис. 28. Молекулярные орбитали, образуемые при комбинации p_z-орбиталей (*а*) и p_x-орбиталей (*б*) двух атомов.

Воспользуемся энергетической диаграммой (см. рис. 27) для выяснения характера распределения электронов по орбиталям в молекуле N_2. При этом будем придерживаться тех же правил, которыми мы пользовались при составлении электронных конфигураций атомов.

В атоме азота 5 валентных электронов, в молекуле азота 10 электронов. Молекула N_2 имеет следующую электронную конфигурацию:

$$N\ [2s^2 2p^3] + N\ [2s^2 2p^3] = N_2\ [\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2]$$

В ней 8 связывающих и 2 разрыхляющих электрона. Следовательно, порядок связи в молекуле N_2 равен 3. Это означает,

что молекула очень прочная, химически неактивная. Ее структурная формула

$$:N\equiv N:$$

В этой формуле двумя точками обозначены электроны σ_s- и σ_s^*-орбиталей, которые в химической связи не участвуют. Тройную связь осуществляют π_x^2-, π_y^2-, σ_z^2-электроны.

Пользуясь энергетической диаграммой двухатомных молекул p-элементов (см. рис. 27), составим электронную конфигурацию молекулы O_2:

$$O\,[2s^2 2p^4] + O\,[2s^2 2p^4] = O_2\,[\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}]$$

В молекуле O_2 восемь связывающих и четыре разрыхляющих электрона. Следовательно, порядок связи равен $\frac{8-4}{2}=2$. Поскольку в молекуле O_2 имеются непарные электроны, жидкий кислород притягивается магнитом (рис. 29). Если струю жидкого кислорода направить между полюсами мощного магнита, то кислород притягивается магнитом и заполняет промежуток между его полюсами.

Учитывая магнитные свойства и порядок связи в O_2, строение молекулы O_2 можно представить структурной формулой

$$:O\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{-}}O:$$

Тремя точками обозначена связь, обусловленная двумя связывающими π-электронами и одним разрыхляющим π^*-электроном, что означает порядок связи 0,5.

? 1. Каковы правила заполнения электронами атомных и молекулярных орбиталей? Покажите их применение на примере составления электронной конфигурации: а) атома кислорода; б) молекулы кислорода.

2. Составьте электронную конфигурацию молекулы фтора. Определите порядок связи в молекуле. Составьте ее структурную формулу.

3. Почему энергия диссоциации на атомы молекул O_2 меньше, чем молекул N_2? В обоснование ответа приведите электронные конфигурации этих молекул.

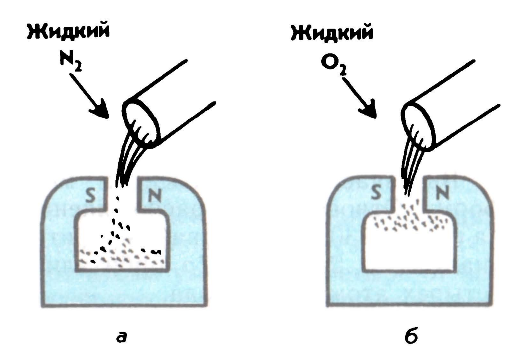


Рис. 29. Молекулы O_2 обладают магнитными свойствами, а молекулы N_2 ими не обладают. а) Жидкий азот к полюсам магнита не притягивается; б) жидкий кислород притягивается магнитом и заполняет пространство между его полюсами.

4. Объясните, почему в ряду N_2—O_2—F_2 прочность химической связи уменьшается, а ее длина увеличивается.

	N_2	O_2	F_2
Энергия связи, кДж/моль	940	494	159
Межъядерное расстояние, нм	0,110	0,121	0,142

5. Как вы думаете, почему энергия ионизации молекулы N_2 (1503 кДж/моль) больше, чем атома N (1402 кДж/моль), тогда как энергия ионизации молекулы O_2 (1165 кДж/моль) меньше, чем атома O (1314 кДж/моль)? При ответе можно воспользоваться рисунком 27.

6. Атом бора имеет три валентных электрона ($2s^2 2p^1$). Почему в молекуле B_2 не образуется тройная связь, как в молекуле N_2?

7. Почему молекулы кислорода обладают магнитными свойствами, а молекулы азота и фтора — нет?

8. Нарисуйте формы σ_s- и $\sigma_s^{\bullet}$-, σ_z- и $\sigma_z^{\bullet}$-, π_x- и $\pi_x^{\bullet}$-, π_y- и $\pi_y^{\bullet}$-орбиталей двухатомных молекул s- и p-элементов.

9. Каковы электронная конфигурация и порядок связи молекулы оксида углерода (II)?

Решение. Для составления электронной конфигурации молекулы CO можно воспользоваться энергетической диаграммой орбиталей гомоядерной двухатомной молекулы (см. рис. 27).

В молекуле CO десять валентных электронов: 4 электрона от атома C и 6 электронов от атома O. Молекула CO изоэлектронна молекуле N_2.

Ее электронная конфигурация

$$\mathrm{C}\,[2s^2 2p^2] + \mathrm{O}\,[2s^2 2p^4] = \mathrm{CO}\,[\sigma_s^2 \sigma_s^{\bullet 2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2]$$

Следовательно, порядок связи равен 3. Структурная формула молекулы CO

$$:\mathrm{C}\equiv\mathrm{O}:$$

Это одна из самых прочных молекул. Ее энергия диссоциации составляет 1069 кДж/моль.

10. Какова электронная конфигурация молекулы оксида азота (II)? Каков порядок связи в молекуле? Предложите структурную формулу, которая отражает порядок связи в молекуле NO и ее магнитные свойства.

11. Приведите структурные формулы молекул ряда O_2—NO—N_2. Как в этом ряду изменяются порядок и энергия связи?

§ 14. Молекула метана CH_4

1. Приведите структурную формулу метана. **2.** Как можно объяснить равноценность всех связей C—H в молекуле CH_4?

Вы знаете, что молекула метана имеет тетраэдрическую форму. Относительное расположение атомов в молекуле показано на рисунке 30. В образовании орбиталей молекулы CH_4 принимают участие $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$-, $2p_z$-орбитали атома углерода и $1s$-орбитали четырех атомов водорода.

На рисунке 31 приведена энергетическая диаграмма орби-

талей молекулы метана. Комбинация 2s-орбитали углерода и 1s-орбиталей четырех атомов водорода (рис. 32, *а*) приводит к образованию σ_s-связывающей и σ_s^*-разрыхляющей орбиталей молекулы CH_4. Комбинация одинаковых по энергии $2p_x$-, $2p_y$-, $2p_z$-орбиталей углерода и 1s-орбиталей четырех атомов водорода (рис. 32, *б*) приводит к образованию трех одинаковых по энергии σ_p-связывающих и трех одинаковой энергии σ_p^*-разрыхляющих молекулярных орбиталей метана.

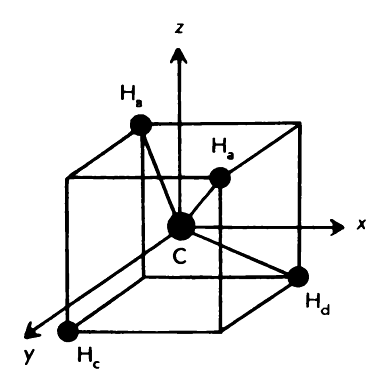


Рис. 30. Взаимное расположение атомов в молекуле CH_4.

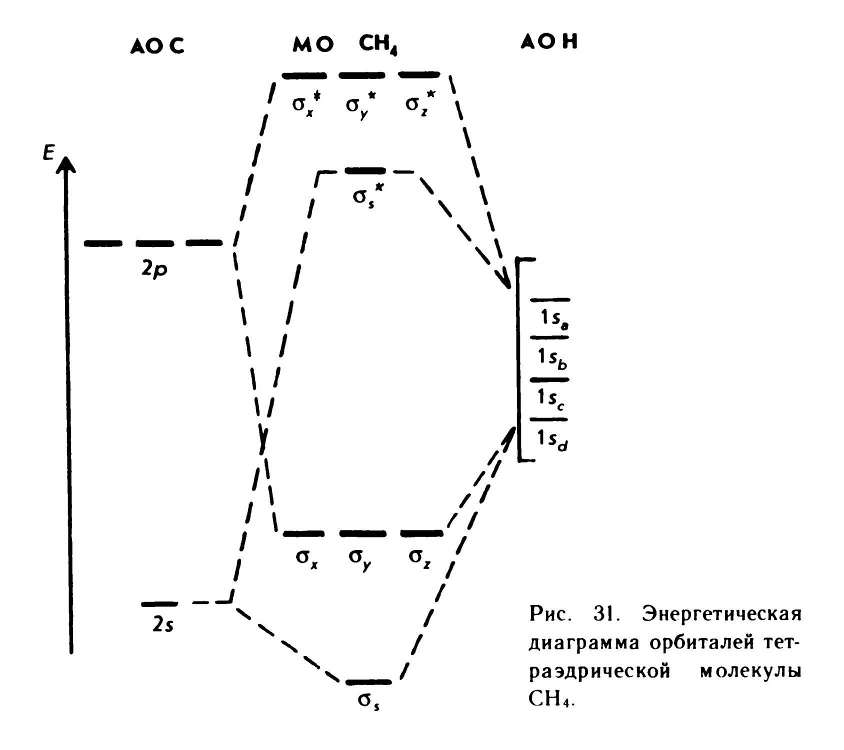


Рис. 31. Энергетическая диаграмма орбиталей тетраэдрической молекулы CH_4.

Таким образом, в молекуле CH_4 имеется два связывающих и два разрыхляющих энергетических уровня. Все восемь электронов молекулы метана (четыре от атома углерода и четыре от четырех атомов водорода) распределяются только на связывающих молекулярных (σ_s и σ_p) орбиталях. Это распределение электро-

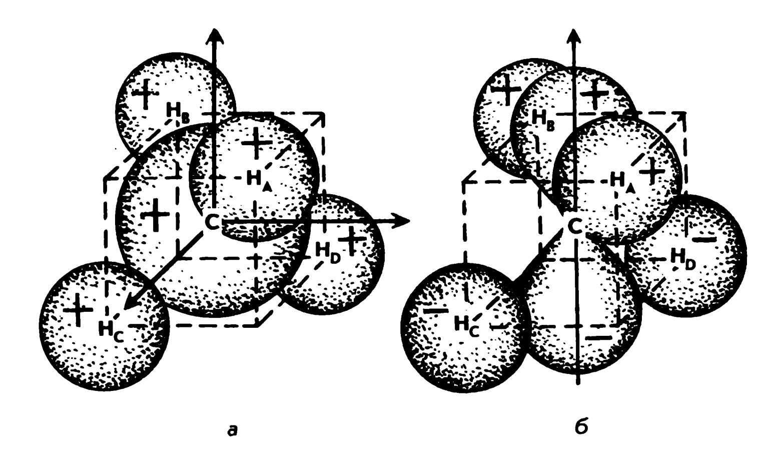


Рис. 32. Перекрывание $2s$- (*а*) и $2p$-орбиталей (*б*) атома C с $1s$-орбиталями четырех атомов H в молекуле CH_4.

нов по орбиталям соответствует следующей конфигурации молекулы CH_4:

$$4H\ [1s^1] + C\ [2s^2 2p^2] = CH_4\ [\sigma_s^2 \sigma_x^2 \sigma_y^2 \sigma_z^2],\ \text{или}\ CH_4\ [\sigma_s^2 \sigma_p^6]$$

Каждая из четырех молекулярных орбиталей охватывает все атомы молекулы. Поэтому по характеру распределения электронной плотности все четыре атома водорода в молекуле CH_4 равноценные. Это позволяет выразить ее строение хорошо известной вам структурной формулой

```
    H
    |
H — C — H
    |
    H
```

Мы рассмотрели строение молекул H_2, N_2, O_2, F_2, CH_4, исходя из представления о молекулярных орбиталях. Такой подход к описанию распределения электронной плотности в молекуле основан на методе молекулярных орбиталей. Сегодня этот метод широко используется в научных исследованиях свойств и строения химических соединений.

? 1. Обоснуйте, что молекула CH_4 и ионы NH_4^+, BH_4^- изоэлектронные (имеют одинаковое число электронов).

2. Составьте электронную конфигурацию иона аммония NH_4^+. Примите во внимание, что этот ион, как и молекула метана, имеет тетраэдрическое строение. Поэтому форма и энергетическая последовательность орбиталей иона NH_4^+ такие же, как и у изоэлектронной ему молекулы CH_4.

3. Какова электронная конфигурация иона BH_4^-?

4. Отрыву одного электрона от молекулы CH_4 отвечает уравнение

$$CH_4 + E_и = CH_4^+ + \bar{e}$$

Экспериментально доказано, что для этого нужно затратить энергию $21{,}1 \cdot 10^{-19}$ Дж (13,7 эВ) или $35{,}4 \cdot 10^{-19}$ Дж (22,2 эВ). Пользуясь рисунком 31, объясните, почему отрыв одного электрона может происходить при разных значениях энергии ионизации.

§ 15. Метод валентных связей

Метод валентных связей (схем) вам хорошо известен. Этот метод объяснения состава и структуры соединений основывается на положении, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Иными словами, в представлении теории валентных связей химическая связь локализована между двумя атомами, т. е. она двухцентровая и двухэлектронная.

Образование молекулы водорода из атомов можно представить схемой (точка означает электрон, черта — пару электронов):

H · + · H ⟶ H : H или H · + · H ⟶ H—H

Атомы кислорода и углерода могут соединяться с двумя и четырьмя (соответственно) одновалентными атомами водорода:

O $2s^2 2p^4$ C $2s^2 2p^2$

2p 2s 2p 2s

$:\dot{\underset{..}{O}}\cdot + 2\cdot H \rightarrow :\underset{..}{O}(H)—H$ $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot + 4\cdot H \rightarrow H—C(H)(H)—H$

Возбуждение атомов до нового валентного состояния возможно в тех случаях, когда затрачиваемая на него энергия компенсируется энергией, выделяемой при образовании связей.

? **1.** Используя метод валентных связей, объясните образование химической связи в молекулах: а) аммиака; б) метана; в) этана; г) этилена; д) ацетилена; е) оксида углерода (IV).

2. Опишите образование химической связи в молекуле O_2 с позиций метода валентных связей. Какой из подходов — метод молекулярных орбиталей или метод валентных связей — полнее отражает свойства (в частности, магнитные свойства) молекулярного кислорода?

3. Сравните описание образования химической связи в молекуле оксида углерода (II) с позиций: а) метода валентных связей; б) метода молекулярных орбиталей. Какой из этих подходов лучше объясняет свойства CO?

4. Объясните образование иона аммония при взаимодействии молекулы аммиака с протоном.

§ 16. Донорно-акцепторный механизм образования связи

1. Вспомните понятия: донор электронной пары, акцептор электронной пары. **2.** Приведите примеры частиц (молекул, ионов): а) доноров электронных пар; б) акцепторов электронных пар.

Напомним, что, согласно донорно-акцепторному механизму, ковалентная связь образуется за счет взаимодействия частиц, одна из которых имеет пару электронов — донор, а другая — свободную орбиталь — акцептор:

$$\underset{\text{донор}}{A:} + \underset{\text{акцептор}}{\square B} \longrightarrow A{-}B$$

Имея в виду два механизма образования ковалентной связи, рассмотрим валентные возможности атомов элементов 2-го периода — бора, углерода и азота:

B $2s^2 2p^1$ — 2s: ↑↓; 2p: ↑ — —

C $2s^2 2p^2$ — 2s: ↑↓; 2p: ↑ ↑ —

N $2s^2 2p^3$ — 2s: ↑↓; 2p: ↑ ↑ ↑

В соответствии с числом неспаренных электронов атомы B, C и N могут образовывать соответственно три, четыре и три ковалентные связи, например, с атомами водорода:

$$\square\dot{\underset{\cdot}{B}}\cdot + 3\cdot H \rightarrow \square B(-H)_3; \quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot + 4\cdot H \rightarrow CH_4 \ (H{-}C{-}H \text{ с двумя } H);$$

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + 3\cdot H \rightarrow :N(-H)_3$$

Атом бора имеет свободную орбиталь, поэтому в молекуле BH_3 дефицит электронов. В молекуле же NH_3 при атоме азота имеется неподеленная электронная пара. Таким образом, мо-

лекула BH_3 может выступать как акцептор, а молекула NH_3, наоборот, как донор электронной пары. Иными словами, центральные атомы той и другой молекулы способны к образованию четвертой ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

Простейший донор электронной пары — гидрид-ион $:H^-$. Присоединение отрицательно заряженного гидрид-иона к молекуле BH_3 приводит к образованию комплексного иона BH_4^- с отрицательным зарядом:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}B\,\square \\ | \\ H \end{array} + :H^- \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}B{-}H \\ | \\ H \end{array}\right]^-$$

акцептор донор

Простейший акцептор электронной пары — протон H^+; его присоединение к молекуле NH_3 тоже приводит к образованию комплексного иона NH_4^+, но уже с положительным зарядом:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}N: \\ | \\ H \end{array} + \square\, H^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}N{-}H \\ | \\ H \end{array}\right]^+$$

донор акцептор

Из сопоставления структурных формул молекулы CH_4 и комплексных ионов BH_4^- и NH_4^+ видно, что атомы бора, углерода и азота в этих соединениях имеют четыре связи. В ионах BH_4^- и NH_4^+ все четыре атома H равноценны, так как заряд иона делокализован (рассредоточен) по всему комплексу.

Рассмотренные примеры показывают, что ковалентные связи обусловливаются не только валентными электронами, но и свободными валентными орбиталями.

? 1. Объясните состав ионов: а) BeH_4^{2-}; б) AlH_4^-; в) молекулы SiH_4.

2. Объясните состав молекулы H_2O и иона OH_3^+.

3. Сравните методы ВС и МО. Оцените их возможности. В каких случаях более целесообразно использовать метод валентных связей, а в каких метод молекулярных орбиталей?

4. Одна из теорий объясняет возникновение химической связи образованием у атомов устойчивой электронной конфигурации инертного газа. С позиций этой теории попытайтесь объяснить образование следующих соединений: а) CH_4; б) CO_2; в) SO_2; г) SO_3; д) H_2S; е) N_2; ж) NO; з) NO_2; и) PCl_5; к) P_2O_5; л) XeF_6; м) XeO_4; н) $Cr(CO)_6$.

Какой вы сделаете вывод о возможностях этой теории толковать всевозрастающее число открываемых и синтезируемых новых соединений? Чем объясняется появление новых теорий химической связи?

После изучения темы «Молекулы. Химическая связь» вы должны уметь:

объяснять природу и причину образования химической связи;

обосновывать представления о связывающей и разрыхляющей областях молекулы;

формулировать понятия: а) энергия (прочность) химической связи, б) длина химической связи;

анализировать кривую потенциальной энергии молекулы H_2;

описывать образование молекулярных орбиталей двухатомной молекулы в результате перекрывания атомных орбиталей;

различать σ- и π-молекулярные орбитали;

пользуясь энергетической диаграммой молекулярных орбиталей, составлять электронные формулы двухатомных молекул *s*- и *p*-элементов;

определять порядок химической связи по электронной конфигурации молекулы;

устанавливать зависимость между порядком связи и энергией связи, ее длиной;

описывать распределение электронов по молекулярным орбиталям молекулы метана и иона аммония;

объяснять равноценность всех атомов водорода в молекуле метана и иона аммония.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ

> Стереохимия, или трехмерная структурная химия, возникла в 1874 г. в форме постулата Вант-Гоффа и Ле Беля о тетраэдрической системе валентностей у атома углерода.
>
> *Р. Гиллеспи*

Геометрические формы молекул весьма разнообразны. Так, молекула углекислого газа CO_2 имеет линейную форму, молекула метана CH_4 — тетраэдрическую, аммиака NH_3 — пирамидальную, воды H_2O — уголковую (рис. 33). Пространственное строение молекул и его влияние на свойства веществ изучает *стереохимия.*

Для объяснения пространственной конфигурации молекул существует ряд теорий (моделей). Наиболее широко используются модель отталкивания валентных электронных пар и модель гибридизации валентных орбиталей.

§ 17. Геометрия молекул по модели отталкивания валентных электронных пар

По учебнику «Химия-9» повторите строение молекул метана, этилена, ацетилена.

Согласно модели отталкивания валентных электронных пар, расположение химических связей и периферических атомов вокруг центрального атома определяется числом его σ-электронных пар. За счет взаимного отталкивания они располагаются в максимальной удаленности друг от друга.

Рассмотрим пространственную конфигурацию молекул метана CH_4, аммиака NH_3, воды H_2O, фторида водорода HF. В каждой из этих молекул центральный атом (C, N, O, F) на своих ва-

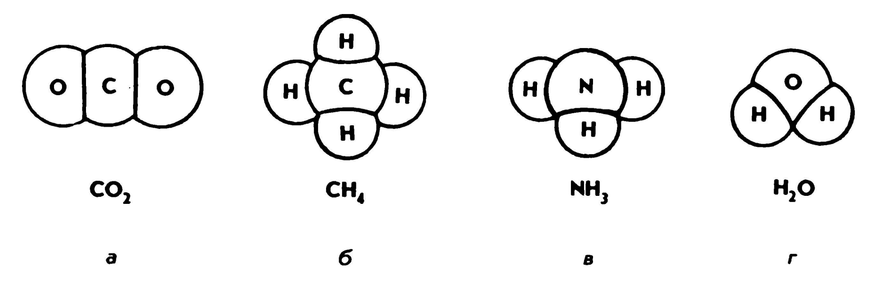


Рис. 33. Пространственная конфигурация некоторых молекул: *а* — линейная, *б* — тетраэдрическая, *в* — пирамидальная, *г* — уголковая.

лентных орбиталях имеет восемь электронов (четыре электронные пары):

```
    H
    |            ..           ..       ..
H — C — H    H — N — H    H — O :  H — F :
    |            |            |        ..
    H            H            H
```

Электронные пары центрального атома взаимно отталкиваются. Энергетически наиболее выгодно, когда пространственное расположение четырех электронных пар отвечает нахождению их как бы в вершинах тетраэдра (рис. 34, *а*).

В молекуле CH_4 все четыре электронные пары атома C являются связывающими (рис. 34, *б*). Поэтому молекула метана имеет тетраэдрическую форму с атомом углерода в центре (рис. 35, *а*).

В молекуле же аммиака NH_3 связывающими у атома N являются три электронные пары (рис. 34, *в*). Одна электронная пара несвязывающая. Поэтому молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды (рис. 35, *б*).

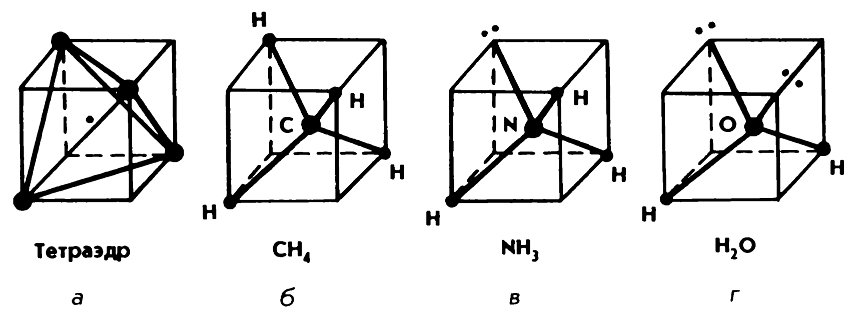


Рис. 34. Межэлектронное отталкивание (*а*) и структура молекул CH_4 (*б*), NH_3 (*в*), H_2O (*г*).

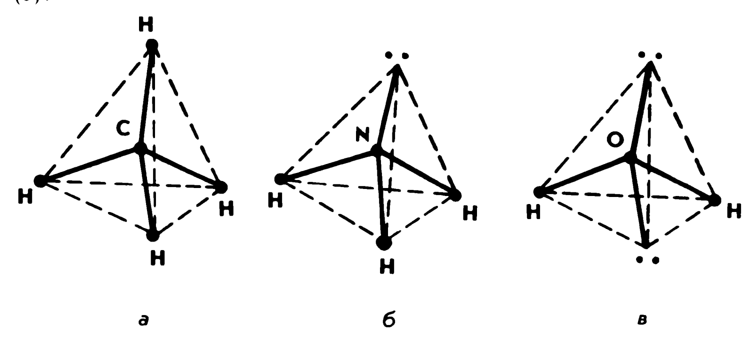


Рис. 35. Геометрические формы молекул: *а* — тетраэдр, *б* — треугольная пирамида, *в* — угольник (U-образная).

В молекуле воды H_2O из четырех электронных пар при атоме кислорода O две электронные пары являются связывающими, а две другие — несвязывающими (рис. 34, *г*). Поэтому молекула воды имеет уголковую форму (рис. 35, *в*).

В молекуле фторида водорода HF одна связывающая электронная пара, три остальные несвязывающие.

Аналогичные рассуждения позволяют предсказать пространственную конфигурацию молекул и другого типа.

1. Пользуясь моделью отталкивания электронных пар, опишите пространственную конфигурацию молекул: а) SiH_4; б) PH_3; в) H_2S; г) HCl.

2. Какие из молекул — CH_4, NH_3, H_2O — способны к донорно-акцепторному взаимодействию? В подтверждение ответа приведите уравнения химических реакций.

3. Молекула SF_6, а также ионы PF_6^-, SiF_6^{2-} имеют октаэдрическую форму (рис. 36). Объясните этот экспериментальный факт.

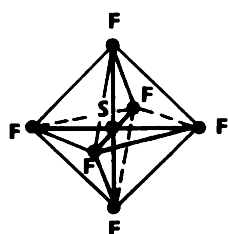


Рис. 36. Октаэдрическая форма молекул на примере SF_6.

4. При взаимодействии ионов Zn^{2+} с молекулами NH_3 образуются комплексные ионы $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Эту реакцию можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием ионов Zn^{2+}:

Zn^{2+} ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ (3*d*) — (4*s*) — — — (4*p*)

с молекулами аммиака. Какова пространственная конфигурация комплексного иона $Zn(NH_3)_4^{2+}$? Какая из частиц в этом ионе играет роль акцептора, какая — донора электронных пар?

§ 18. Пространственная конфигурация молекул по модели гибридизации валентных орбиталей

По учебнику «Химия-9» повторите разделы, рассматривающие строение молекул с помощью модели гибридизации валентных орбиталей их центрального атома.

В чем сущность метода гибридизации валентных орбиталей для объяснения пространственной конфигурации молекул?

Обычно химические связи образуются за счет электронов разных энергетических состояний атома. Так, у атома углерода ($2s^22p^2$) в образовании связей одновременно принимают участие как *s*-, так и *p*-электроны. Однако образуемые с их участием

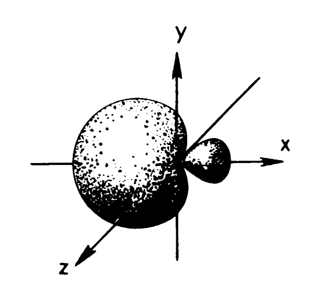
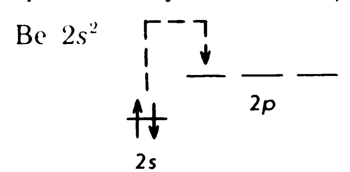


Рис. 37. Форма sp-гибридной орбитали.

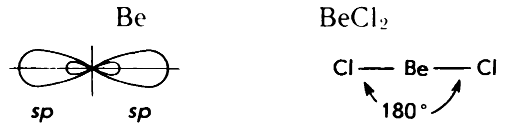
химические связи оказываются равноценными. Для объяснения этого введено представление о *гибридизации* валентных орбиталей, которое позволяет предсказывать пространственную конфигурацию молекул. Разумеется, как физический процесс гибридизация атомных орбиталей не существует. Но этот подход представляет собой удобную модель наглядного описания строения молекул и некоторых их свойств.

На рисунке 37 показана гибридная орбиталь за счет комбинации s- и p-орбиталей. Гибридная орбиталь больше вытянута по одну сторону от ядра, чем по другую. Иными словами, электронная плотность в ней сконцентрирована по одну сторону в большей степени, чем по другую. Поэтому химическая связь, образованная с участием электрона гибридной орбитали, должна быть более прочной, чем образованная электронами отдельных s- и p-орбиталей.

Характер гибридизации валентных орбиталей центрального атома и их пространственное расположение определяют пространственную конфигурацию молекул и комплексных ионов. Так, при комбинации одной s- и одной p-орбиталей возникают две sp-гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом 180° (см. рис. 38). Отсюда и химические связи, образованные с участием электронов этих орбиталей, располагаются под углом 180°. Например, у атома бериллия ($2s^2$) в образовании химических связей принимают участие s- и p-электроны:



Поэтому химические связи за счет sp-гибридных орбиталей располагаются под углом 180°. Представление о sp-гибридизации орбиталей атома Be можно применить для объяснения линейной формы, например, молекулы $BeCl_2$:



Комбинация трех орбиталей — одной s- и двух p-типа — приводит к образованию трех гибридных sp^2-орбиталей (рис. 38), расположенных под углом 120°. Под таким углом располагаются связи, образованные с участием электронов этих орбиталей.

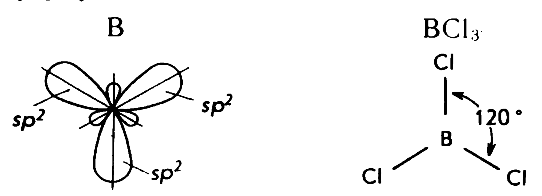
Представление о sp^2-гибридизации орбиталей атома бора

B $2s^22p^1$

2p

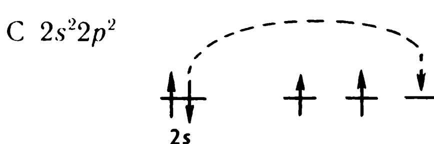
2s

позволяет, например, объяснить, что молекула BCl_3 имеет треугольную форму:

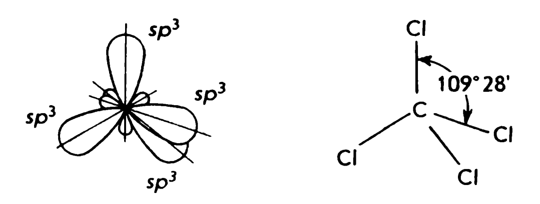


Комбинация четырех орбиталей атома углерода — одной s- и трех p-типа —

C $2s^22p^2$



приводит к sp^3-гибридизации орбиталей (рис. 38). Четыре sp^3-гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве под углом 109°28′:



Тетраэдрическое расположение химических связей позволяет объяснить строение молекул CCl_4, CH_4 и его гомологов.

Кроме рассмотренных положений, для объяснения строения молекул привлекают еще представления о sp^3d-, sp^3d^2- и других типах гибридизации орбиталей центрального атома молекулы.

? 1. Используя представление о гибридизации валентных орбиталей атома углерода, объясните строение молекул: а) этана; б) этилена; в) ацетилена.

2. В комплексных ионах NH_4^+, BH_4^-, как и в молекуле CH_4, химическую связь осуществляют 8 электронов. Какой тип гибридизации валентных орбиталей можно приписать атомам N, B в этих ионах? Какую пространственную конфигурацию имеют ионы NH_4^+, BH_4^-?

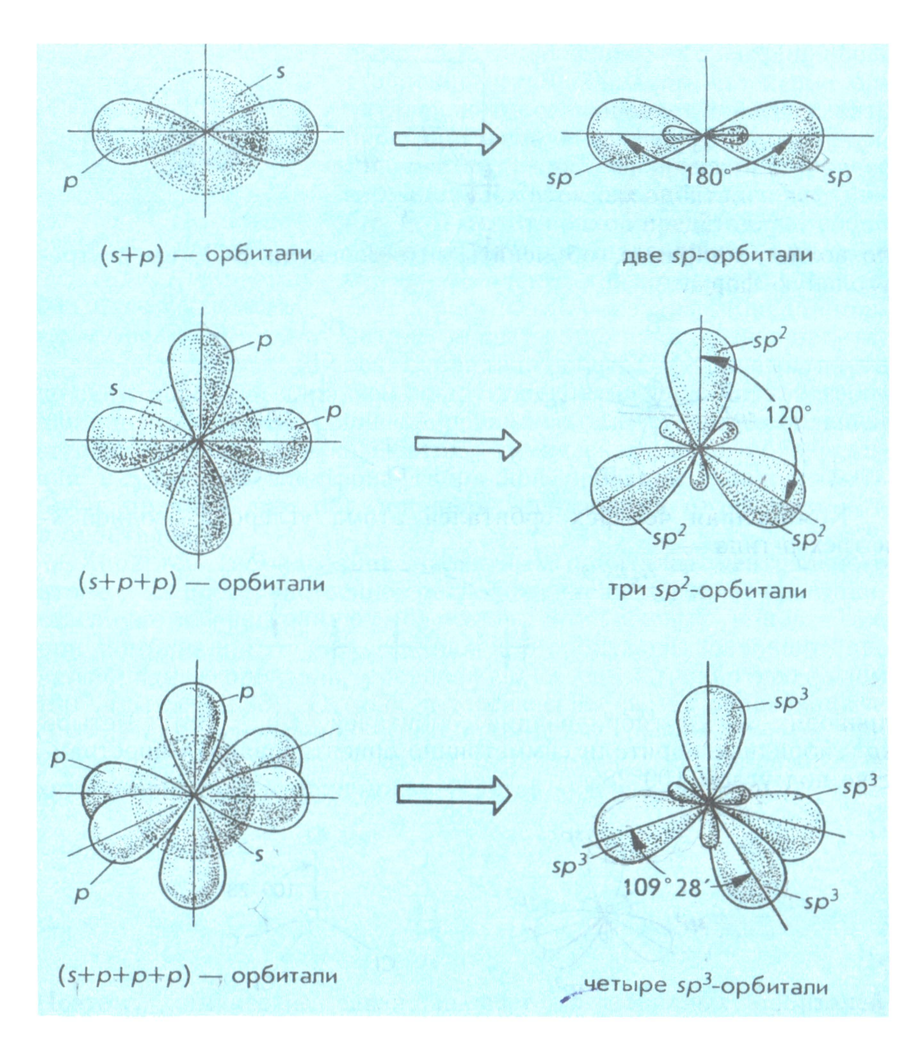


Рис. 38. Гибридизация *s*- и *p*-валентных орбиталей.

3. Ион CO_3^{2-} имеет треугольную форму. Какой тип гибридизации валентных орбиталей атома углерода можно привлечь для объяснения строения карбонат-иона?

4. Ионы SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- имеют форму тетраэдра. Какой тип гибридизации валентных орбиталей можно приписать центральным атомам этих ионов?

5. Какой тип гибридизации орбиталей атомов углерода позволяет объяснить строение молекулы бензола?

6. Пользуясь моделью гибридизации валентных орбиталей центрального

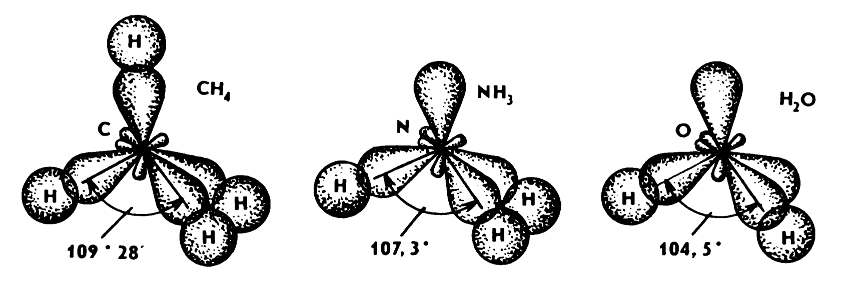
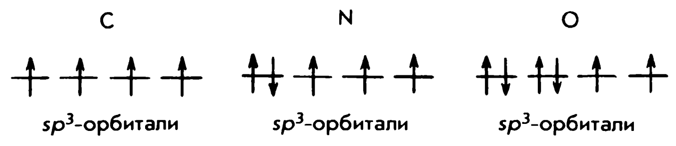


Рис. 39. Перекрывание sp^3-гибридных орбиталей центрального атома с $1s$-орбиталями атомов водорода в молекулах CH_4, NH_3, H_2O.

атома, объясните, почему молекула метана имеет форму тетраэдра, молекула аммиака — форму тригональной пирамиды, молекула воды — уголковую форму (рис. 39). При ответе примите во внимание, что на четыре sp^3-гибридные орбитали у этих атомов приходится разное число электронов:



7. Вылепите из пластилина модели молекул метана, аммиака, воды.

§ 19. Делокализованная π-связь (пи-связь)

По учебникам «Химия-8» и «Химия-9» повторите представление о π-связи. **1.** В чем отличие перекрывания атомных орбиталей в случае образования: а) σ-связи; б) π-связи? **2.** Составьте схему перекрывания p_x—p_x-, p_y—p_y-, p_z—p_z-орбиталей в молекуле азота. За линию расположения σ-связи примите ось z. **3.** Составьте схему образования π-связи в молекуле бензола.

Рассмотрим химические связи в карбонат-ионе CO_3^{2-}. Этот ион имеет треугольное строение. Атом углерода за счет электронов sp^2-гибридных орбиталей образует три σ-связи, лежащие в плоскости под углом 120°. Четвертый электрон углерода участвует в образовании π-связи. Валентное насыщение одного атома кислорода достигается за счет образования π-связи, двух других — за счет присоединения электрона. Строение такого иона изображают формулой

$$\left[\begin{array}{l} ^{-}O \\ \quad\quad \diagdown C{=}O \\ \quad\quad \diagup \\ ^{-}O \end{array}\right]^{2-}$$

Недостатком такой формулы является неравноценность связей C—O, что противоречит экспериментальным данным. Поэтому в модели валентных связей строение иона CO_3^{2-} изобра-

жается не одной схемой, а набором из трех равноценных, различающихся расположением двойных связей между атомом углерода и одним из трех атомов кислорода.

Равноценность всех связей свидетельствует о делокализации π-связи и отрицательного заряда на все атомы кислорода. Тогда можно обойтись одной схемой с изображением делокализованной π-связи в виде пунктира:

$$\left[\begin{array}{l} O \\ \quad \diagdown\!\!\diagdown \\ \qquad C{=\!=\!=}O \\ \quad \diagup\!\!\diagup \\ O \end{array}\right]^{2-}$$

Вследствие делокализации порядок связи C—O составляет $1+{}^{1}/_{3}$, примерно 1,3. Длина связи в ионе CO_3^{2-} является промежуточной между длиной одинарной и двойной связей.

? 1. Анионы (кислотные остатки) BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^- имеют форму плоского треугольника. Как можно объяснить этот экспериментальный факт?

Длина связи между центральным атомом и атомом кислорода составляет $d(BO)=0,137$ нм, $d(CO)=0,129$ нм, $d(NO)=0,125$ нм. Почему в ряду BO_3^{3-}—CO_3^{2-}—NO_3^- длина связи Э—О уменьшается? В обоснование ответа приведите структурные формулы анионов и выскажите предположение о порядке химической связи в этих анионах.

2. Составьте структурные формулы силикат (IV)-иона, фосфат (V)-иона, сульфат (VI)-иона, хлорат (VII)-иона. а) Какой тип гибридизации орбиталей центрального атома соответствует тетраэдрическому строению этих ионов? б) Почему в ряду SiO_4^{4-}—PO_4^{3-}—SO_4^{2-}—ClO_4^- расстояние между центральным атомом и атомом кислорода уменьшается: $d(SiO)=0,162$ нм, $d(PO)=0,155$ нм, $d(SO)=0,149$ нм, $d(ClO)=0,143$ нм?

3. Составьте схему образования σ-связи и делокализованной π-связи в молекуле бензола.

4. Как рассказывал А. Кекуле, идея структурной формулы бензола у него родилась, когда он ехал в омнибусе. В полудреме ему пригрезилось, что он видит атомы, кружащиеся в танце. Вдруг конец одной цепи соединился с ее началом, и образовалось вращающееся кольцо. И Кекуле решил, что именно такой должна быть структурная формула бензола. Вам хорошо известна эта формула

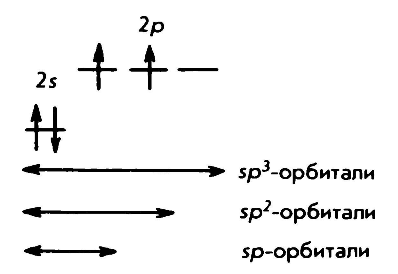
[Structural formula of benzene (Kekulé): six-membered ring of C atoms with alternating single and double bonds, each C bonded to H]

Как в настоящее время объясняют строение молекулы бензола, в которой связи С—С равноценны?

Строение простых веществ, образованных элементом углеродом, и молекул углеводородов (Упражнения)

В зависимости от типа соединений в образовании σ-связи у атомов углерода участвуют электроны sp^3-, sp^2- или sp-гибридных орбиталей:

C $2s^22p^2$



Задание 1. Представление об участии в образовании химических связей электронов sp^3-гибридных орбиталей позволяет объяснить структуру алмаза и насыщенных углеводородов (алканов).

На рисунке 40 показана структура алмаза с пронумерованными атомами. Каждый атом в алмазе тетраэдрически окружен четырьмя другими. Например, атом 6 тетраэдрически связан с атомами 0, 1, 5, 17.

1) Каковы состав и структура молекулы углеводорода, основу которой составляет цепь из атомов углерода: 1—2—3—4—5—6? Составьте структурную формулу этого соединения. Приведите его название.

2) Каковы состав и структура молекул углеводородов, если в них осуществляются связи между атомами углерода: а) 1—2; б) 1—2—3; в) 1—2—3—4; г) 0—6—5—4—14; д) 6—17—12—13, 12—10; е) 5—4, 14—4, 13—4, 3—4? Составьте структурные формулы этих соединений. Приведите их названия.

Чем определяется генетическая связь алмаза и алканов?

Задание 2. Представление об участии электронов sp^2-гибридных орбиталей в образовании химических связей позволяет объяснить слоистую структуру графита (рис. 41) и циклическое строение ароматических углеводородов.

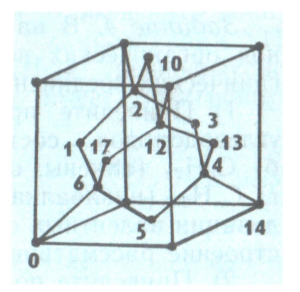


Рис. 40. Кристаллическая решетка алмаза.

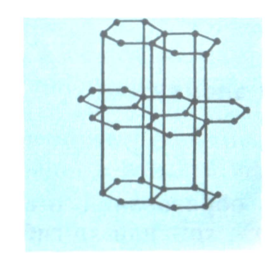


Рис. 41. Кристаллическая решетка графита.

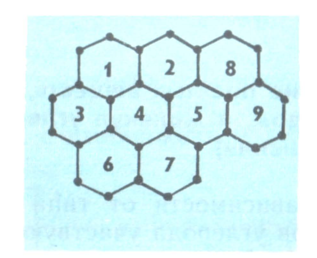


Рис. 42. Слой атомов углерода в графите.

На рисунке 42 показан слой графита с пронумерованными фрагментами. Обратите внимание, что каждый атом в графите тригонально окружен тремя другими атомами.

1) Опишите химическую связь (σ- и π-типа) одного слоя графита. Нарисуйте схему перекрывания электронных облаков по σ- и π-типам.

2) Составьте структурные формулы углеводородов, соответствующие фрагментам слоя графита: а) 1 (бензол); б) 3—6 или 8—9 (нафталин); в) 1—2—8 (антрацен); г) 1—3—4—6 (пирен); д) 1—2—3—4—5—6—7 (коронен). Чем определяется генетическая связь графита и ароматических соединений?

Задание 3. Карбин — одна из аллотропических модификаций углерода — имеет цепочное строение. Цепи могут быть типа =C=C=C=C= или —C≡C—C≡C—.

1) Обоснуйте тип гибридизации валентных орбиталей углерода, отвечающий подобной структуре карбина.

2) Какие вам известны углеводороды с тройными связями? Приведите структурные формулы: а) этина; б) бутина-1; в) бутина-2; г) 3-метилгептина-1; д) 3,3-диметилбутина-1. Какой вид изомерии проявляется в бутине-1 и бутине-2?

Задание 4. В настоящее время известно свыше 9,5 миллионов органических веществ. Чем обусловлено многообразие органических соединений?

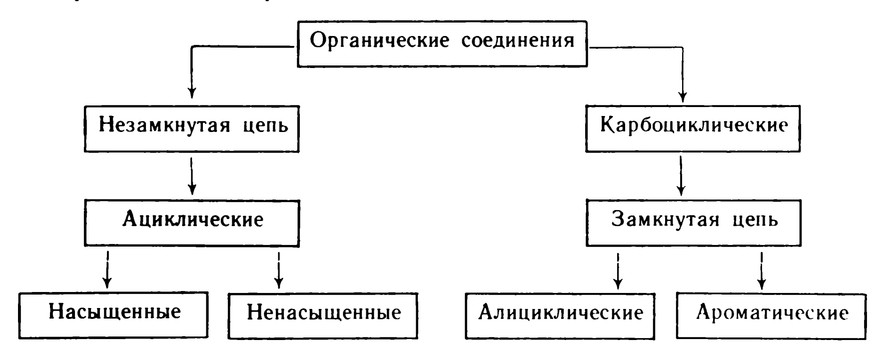
1) Приведите примеры, структурные формулы и названия углеводородов состава: а) C_nH_{2n+2} (алканы, парафины); б) C_nH_{2n} (алкены, олефины); в) C_nH_{2n-2} (алкины, ацетилены); г) C_nH_{2n} (циклоалканы, циклопарафины). Какими типами гибридизации валентных орбиталей атомов углерода можно объяснить строение рассматриваемых углеводородов?

2) Приведите по 5 соединений гомологического ряда: а) алканов; б) спиртов $C_nH_{2n+1}OH$; в) кислот $C_nH_{2n+1}COOH$.

3) Какой функциональной группой отличаются соединения ге-

нетического ряда: C_2H_6, C_2H_5OH, C_2H_5Cl, CH_3CHO, CH_3COOH? Составьте их структурные формулы.

4) Приведите примеры органических соединений, отвечающих следующей классификации:



§ 20. Комплексообразование. Координационные соединения

Какой смысл вкладывается в понятия: донор электронов, акцептор электронов? Объясните донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Приведите примеры комплексных (координационных) соединений.

Рассмотрим комплексообразование на следующем примере. При действии избытка раствора аммиака на раствор соли цинка (например, $ZnCl_2$) выпадает осадок гидроксида цинка $Zn(OH)_2$. При избытке аммиака осадок растворяется. Что при этом происходит? Из раствора можно выделить соль — аммиакат цинка $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$. Это соединение комплексное (координационное). Оно образовано комплексными катионами $Zn(NH_3)_4^{2+}$ и простыми анионами Cl^-. Происходящие реакции можно выразить следующим суммарным уравнением:

$$Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

Образование комплекса $Zn(NH_3)_4^{2+}$ можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием иона Zn^{2+} с молекулами NH_3. Для объяснения состава комплекса $Zn(NH_3)_4^{2+}$ воспользуемся методом валентных связей. Атом цинка имеет электронную конфигурацию:

$Zn\ 3d^{10}4s^2$ — 3*d*: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓; 4*s*: ↑↓; 4*p*: — — —

а его двухзарядный ион:

$Zn^{2+}\ 3d^{10}$ — 3*d*: ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓; 4*s*: —; 4*p*: — — —

sp^3-гибридные орбитали

У иона Zn^{2+} свободны одна *s*- и три *p*-валентные орбитали. Поэтому ион Zn^{2+} может выступать в качестве акцептора четырех электронных пар. Молекула же NH_3 имеет несвязывающую (неподеленную) электронную пару (см. рис. 39) и, следовательно, может выступать в качестве донора электронной пары. В результате донорно-акцепторного взаимодействия иона Zn^{2+} и молекулы NH_3 образуется комплексный ион $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Вследствие sp^3-гибридизации орбиталей цинка ион $Zn(NH_3)_4^{2+}$ имеет форму тетраэдра:

$$\left[\begin{matrix} & \square & \\ \square & Zn & \square \\ & \square & \end{matrix}\right]^{2+} + 4:N\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} \rightarrow \left[\begin{matrix} & NH_3 & \\ & | & \\ & Zn—NH_3 & \\ H_3N & & NH_3 \end{matrix}\right]^{2+}$$

акцептор донор

Все четыре ковалентные связи $Zn—NH_3$ равноценны. Координационное число Zn (II) равно 4.

Основополагающие представления о комплексных соединениях ввел швейцарский ученый А. Вернер сто лет назад. По Вернеру, соль $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ — комплексное соединение $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. Оно состоит из сфер: внутренней $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и внешней Cl^-; комплексообразователя Zn^{2+} и лигандов NH_3. Число координированных лигандов равно координационному числу комплексообразователя. По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. В соответствии с ионной моделью заряд комплекса представляет собой сумму зарядов образующих его частиц.

Катионный комплекс можно рассматривать как образованный в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул. В комплексе молекулы H_2O называют *аква*, а NH_3 — *аммин*:

$[Al(OH_2)_6]Cl_3$ — трихлорид гексаакваалюминия, или хлорид гексаакваалюминия (III);

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ — дихлорид тетраамминцинка, или хлорид тетраамминцинка (II).

Координационные соединения, содержащие амминокомплексы, называются *аммиакатами*, а содержащие аквакомплексы — *гидратами*.

В анионном комплексе в роли комплексообразователя выступает положительный ион, а в роли лигандов — анионы:

$K_2[Zn(OH)_4]$ — тетрагидроксоцинкат (II) калия;
$K_3[CrCl_6]$ — гексахлорохромат (III) калия.

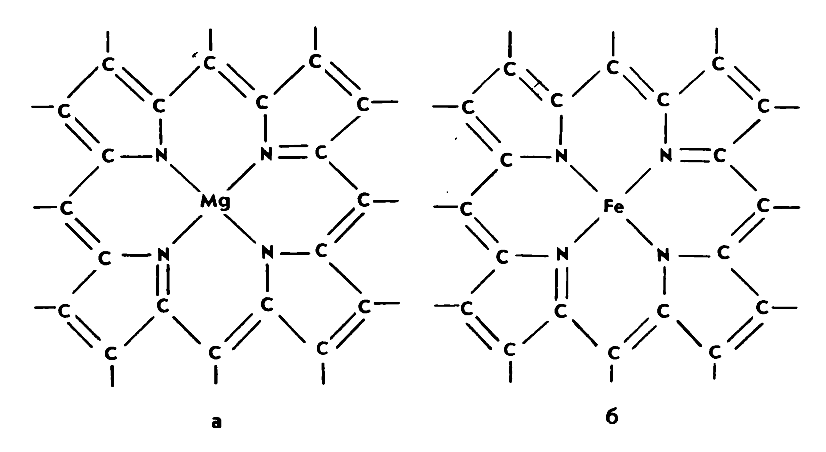


Рис. 43. Структура молекул хлорофилла (*а*) и гема (*б*).

Состав и строение комплексов мы рассмотрели в рамках метода валентных связей. Однако этот метод не позволяет объяснить все многообразие комплексных соединений. С другими подходами для описания комплексов можно ознакомиться в вузовских учебниках.

Комплексные соединения широко распространены в природе. Они играют важную роль в биологических процессах, например гемоглобин крови (комплексообразователь Fe^{2+}), хлорофилл (комплексообразователь Mg^{2+}), витамин B_{12} (комплексообразователь Co^{2+}).

На рисунке 43 приведена структура молекул: а) хлорофилла и б) гема — составной части гемоглобина.

Комплексные соединения и комплексообразование находят самое разнообразное практическое применение. На образовании комплексов основано умягчение воды, растворение камней в почках, производство редких и рассеянных элементов. На комплексообразовании основаны многие методы химического анализа.

? 1. В комплексных соединениях $K_3[FeF_6]$, $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$, $K_3[Fe(OH)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ укажите: а) внутреннюю и внешнюю сферы; б) их заряд; в) комплексообразователь и его степень окисления (заряд); г) лиганды и их заряд. Составьте названия этих комплексных соединений.

2. Пользуясь методом валентных связей, установите состав и пространственную конфигурацию комплексов хрома (III) со следующими лигандами: а) H_2O; б) F^-; в) OH^-; г) NH_3; д) Cl^-. Составьте названия комплексов. При ответе примите во внимание, что ион Cr^{3+} является акцептором шести электронных пар:

Cr^{3+} 3*d* ↑ ↑ ↑ — — 4*s* — 4*p* — — —

3. Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — соединение амфотерное, т. е. растворяется как в кислотах, так и в щелочах. Составьте ионные уравнения образования: а) аквакомплекса; б) гидроксокомплекса. Координационное число Al^{3+} равно 6. Нарисуйте расположение лигандов относительно комплексообразователя в этих октаэдрических комплексах.

4. Объясните следующие экспериментальные факты исследования растворов координационных соединений $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ и $CrCl_3 \cdot 3NH_3$. При действии на растворы первого соединения раствором $AgNO_3$ выпадает белый осадок $AgCl$. Вы знаете, что это свидетельствует о протекании реакции между ионами Ag^+ и Cl^-:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

В растворе 1 моль $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ с помощью этой реакции обнаруживаются 3 моль ионов Cl^-. В растворе же $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ хлорид-ионы не обнаруживаются.

При обсуждении этих наблюдений учтите, что координационное число Cr (III) равно 6.

5. Для закрепления фотоматериалов (удаления неразложившегося светочувствительного бромида серебра AgBr) их обрабатывают раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (гипосульфита):

$$AgBr_{(к)} + 2Na_2S_2O_{3(р)} = Na_3[Ag(S_2O_3)_2]_{(р)} + NaBr_{(р)}$$

Составьте ионное уравнение этой реакции. Объясните причину растворения малорастворимого бромида серебра. Укажите комплексообразователь и его координационное число, лиганды комплекса.

6. Согласны ли вы с утверждением, что хлорофилл и гемоглобин — родственники? Ответ обоснуйте.

7. Р. Бойль определял соли меди по синему окрашиванию при добавлении к их раствору избытка аммиака. Каким уравнением реакции можно объяснить это наблюдение? Учтите, что координационное число меди (II) равно 4.

Лабораторное занятие 2
Комплексообразование

Опыт 1. **Образование катионных аквакомплексов и анионных гидроксокомплексов алюминия.** Получите гидроксид алюминия и исследуйте его кислотно-основные свойства. Приведите уравнения проведенных реакций.

Опыт 2. **Образование катионных аквакомплексов и анионных гидроксокомплексов хрома (III).** К раствору соли хрома (III) прилейте по каплям раствор щелочи до образования осадка. Исследуйте кислотно-основные свойства осадка. Для этого осадок разделите на две части. К одной части прилейте кислоту, к другой части — раствор щелочи до растворения осадка. Объясните наблюдаемое, приведите уравнения реакций. Какова пространственная конфигурация комплексов $Cr(OH_2)_6^{3+}$ и $Cr(OH)_6^{3-}$?

Опыт 3. **Образование катионных аквакомплексов и анионных гидроксокомплексов цинка (II).** Получите гидроксид цинка (II) и исследуйте его кислотно-основные свойства. Примите во внимание, что координационное число цинка (II) равно 4.

О п ы т 4. **Образование амминокомплексов цинка (II).** К раствору соли цинка добавьте по каплям раствор аммиака. Объясните образование осадка и его растворение в избытке аммиака. Составьте уравнение реакции образования амминокомплекса цинка.

О п ы т 5. **Влияние природы лиганда на окраску комплексов.** К безводному сульфату меди (II) $CuSO_4$ прилейте по каплям воду до полного растворения соли. К полученному раствору прилейте раствор аммиака. Обратите внимание на образование и последующее растворение осадка. Сравните окраску безводной соли $CuSO_4$, медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, раствора сульфата меди (II) и аммиаката меди $CuSO_4 \cdot 4NH_3$. Как вы думаете, почему при действии воды на безводный $CuSO_4$ выделяется теплота?

О п ы т 6. **Образование гексааквакомплекса никеля (II) $Ni(OH_2)_6^{2+}$.** Кусочек металлического никеля поместите в пробирку с соляной кислотой. Объясните наблюдаемое. Раствор сохраните для следующего опыта.

О п ы т 7. **Образование аквааммино- и амминокомплексов никеля (II)**. К раствору, полученному в предыдущем опыте, по каплям прилейте концентрированный раствор аммиака. Объясните постепенное изменение окраски раствора при прибавлении аммиака. Объясните строение аммиаката никеля (II).

После изучения темы «Пространственная конфигурация молекул» вы должны уметь:

объяснять пространственную конфигурацию молекул, используя модель отталкивания валентных электронных пар;

объяснять пространственную конфигурацию молекул исходя из модели гибридизации валентных орбиталей центрального атома;

объяснять состав и строение комплексов исходя из модели донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов;

использовать представление о делокализованной π-связи для объяснения строения анионов типа CO_3^{2-}, PO_4^{3-};

изображать пространственную конфигурацию молекул и комплексов линейной, треугольной, тетраэдрической, октаэдрической форм.

КРИСТАЛЛЫ

В каждом драгоценном камне, как в капле воды, отражено все величие природы, и любого из них достаточно, чтобы ощутить ее совершенство.

Плиний Старший

§ 21. Кристаллическое состояние веществ

По учебнику физики повторите параграфы, посвященные: а) строению газообразных, жидких и твердых тел; б) понятиям: кристаллическая решетка, анизотропия, монокристаллы, поликристаллы.

В этом разделе обсуждаются следующие вопросы: кристаллы; основные типы кристаллических решеток; виды химической связи в кристаллах; нестехиометрические соединения; металлы, неметаллы, полуметаллы.

В обычных условиях атомы и молекулы не существуют индивидуально. Они образуют вещества в соответствующем агрегатном состоянии — *газовом, жидком, твердом*. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое не приводит к изменению его состава, но сопровождается большим или меньшим изменением его структуры.

Газовое состояние характеризуется полной неупорядоченностью расположения молекул относительно друг друга. *Жидкость* характеризуется ближним порядком, а *кристаллическое состояние* — дальним порядком расположения частиц, образующих вещество.

По степени распространенности среди твердых веществ основным является кристаллическое состояние. К твердым относят также *аморфные вещества*, которые по структуре представляют собой переохлажденные жидкости. В частности, подобно жидкостям аморфные вещества проявляют свойства текучести.

Кристаллы образуются при кристаллизации веществ из растворов и расплавов. На уроках химии вы сами получали кристаллы некоторых солей из их растворов. Кристаллы образуются также при кристаллизации вещества из газового состояния. Как вы знаете, кристаллы иода в запаянном сосуде при нагревании испаряются, а при охлаждении образуются вновь.

Обычно кристаллические вещества представляют собой поликристаллические образования — сростки по-разному ориентированных мелких кристаллов неправильной формы.

Совершенные кристаллы имеют правильную форму (рис. 44). Это обстоятельство привело ученых к выводу, что образующие вещество частицы расположены в кристалле закономерно. Еще И. Ньютон писал: «Нельзя ли предположить, что при образовании

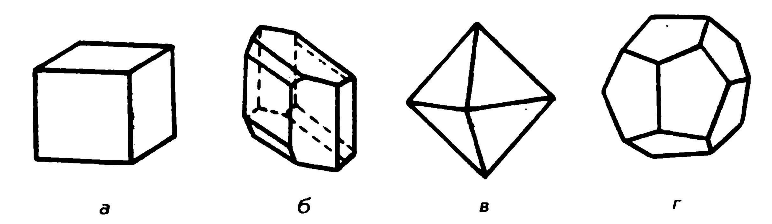


Рис. 44. Форма кристаллов поваренной соли NaCl (*а*), сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ (*б*), пирита FeS_2 (*в*), квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (*г*).

кристалла частицы... установились в строй и ряды, застывая в правильных фигурах».

Пространственное периодическое расположение частиц (атомов, ионов, молекул) в кристалле изображают в виде кристаллической решетки. Подавляющее большинство (около 90%) неоргаческих соединений в обычных условиях является кристаллическими веществами с ионной, атомно-ковалентной или атомно-металлической решеткой. Неорганические вещества с молекулярной решеткой весьма редки. Напротив, большинство органических соединений в кристаллическом состоянии имеет молекулярную решетку.

Некоторые вещества существуют в виде двух или нескольких кристаллических структур. Способность веществ существовать в виде двух или нескольких кристаллических структур называют *полиморфизмом*. Примером полиморфизма являются известные вам аллотропные формы углерода: алмаз, графит и карбин. Недавно синтезирована еще одна форма углерода — фуллерен. Разные кристаллические структурные формы вещества называют *полиморфными модификациями*.

Полиморфные модификации различаются (иногда очень резко) по своим физическим свойствам — плотности, твердости, пластичности, электрической проводимости. Так, графит черного цвета, непрозрачен, проводит электрический ток; алмаз прозрачен, электрический ток не проводит; карбин — полупроводник. Графит — мягкое вещество, а алмаз — самое твердое вещество из всех известных природных веществ; плотность графита (2,22 г/см^3) меньше, чем у алмаза (3,51 г/см^3). Полиморфные модификации отличаются (иногда очень заметно) и по химической активности.

? 1. Используя материал раздела «Химическая связь», ответьте на следующие вопросы:

а) Как объясняют строение алмаза, графита, карбина с позиций модели гибридизации орбиталей атома углерода?

б) Почему алмаз и графит резко различаются по: а) твердости; б) плотности; в) способности проводить электрический ток?

2. Приведите примеры кристаллических веществ с: а) атомно-ковалентной; б) атомно-металлической; в) молекулярной; г) ионной кристаллической решеткой.

3. Как вы думаете, почему старые оконные стекла внизу несколько толще, чем в верхней части?

4. Кристаллы сыграли фундаментальную роль в выяснении природы света и рентгеновских лучей. Прокомментируйте это утверждение, воспользовавшись сведениями из курса физики.

§ 22. Ионные кристаллы

Химическая связь между атомами разных элементов всегда полярна. Можно считать, что она содержит ионную и ковалентную составляющие. При значительном вкладе одной из них можно говорить об ионном или ковалентном кристалле и рассматривать его строение с позиций либо ионной, либо ковалентной модели.

В основу ионной модели соединения положено представление об электростатическом взаимодействии ионов. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименно заряженных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов. Последняя зависит от зарядов и размеров ионов.

Так, в кристалле $NaCl$ вокруг каждого иона Na^+ координировано шесть ионов Cl^-. Каждый ион Cl^- также окружен шестью ионами Na^+ (рис. 45, *а*). В кристалле $CsCl$ каждый ион Cs^+ окружен восемью ионами Cl^-, а ион Cl^- окружен восемью ионами Cs^+. О характере координации ионов в этом случае можно судить по рисунку 45, *б*. Координационное число ионов в кристалле $NaCl$ равно 6, а координационное число ионов в кристалле $CsCl$ равно 8. Такие большие координационные числа свидетельствуют о плотной упаковке ионов в кристалле.

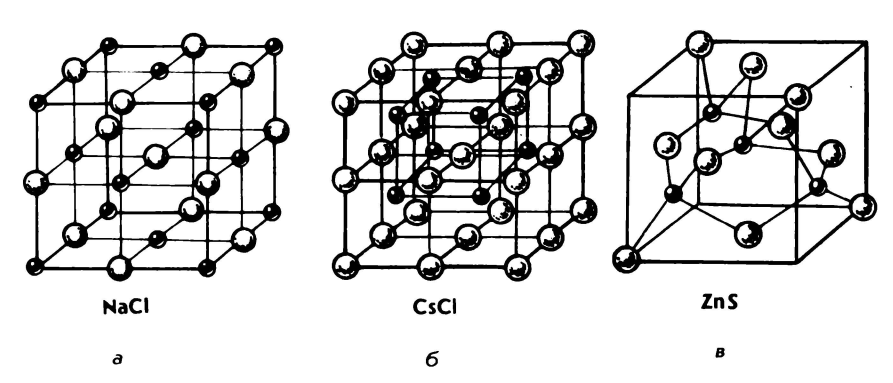


Рис. 45. Координационные кристаллические решетки соединений состава AB. Структурные типы $NaCl$ (*а*), $CsCl$ (*б*), ZnS (*в*).

Ионную кристаллическую решетку имеют соли и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (щелочи).

Ионные связи обладают большой прочностью, и для разрушения кристаллической структуры требуется затратить большую энергию. Кристаллические вещества с ионной кристаллической решеткой характеризуются высокой температурой плавления, весьма высокой твердостью, способностью раскалываться.

?

1. Почему вещества с ионной кристаллической решеткой в расплавленном состоянии проводят электрический ток?

2. Как вы объясните, что ионные соединения проявляют перечисленные в конце параграфа свойства?

3. Каков состав ионного соединения A_nB_m, если: а) координационные числа катиона и аниона равны; б) координационное число катиона в два раза больше координационного числа аниона; в) координационное число катиона в три раза больше координационного числа аниона?

4. В представлении ионной модели сульфид цинка образован катионами цинка и сульфид-анионами. В его кристалле координационные числа катиона и аниона равны 4 (рис. 45, *в*). Обоснуйте формулу сульфида цинка.

5. Каков состав фторида кальция, если координационное число катиона равно 8, а аниона — 4?

6. Каков состав фторида алюминия, если координационное число катиона равно 6, а аниона — 2?

7. Каков состав оксида магния, если он имеет кристаллическую решетку типа NaCl?

8. Для оценки характера химической связи можно придерживаться следующих правил. При разности электроотрицательностей элементов 2,1 соединение на 50% ионное. При разности электроотрицательностей элементов более 2,1 соединение можно считать ионным. При меньшей разнице электроотрицательностей связь можно считать полярно-ковалентной. Нулевая разность электроотрицательностей свидетельствует о чисто ковалентной связи.

Расположите в ряд рассмотренные в упражнениях 4—7 соединения по уменьшению в них степени ионности связи.

§ 23. Атомно-ковалентные кристаллы

Типичным представителем кристаллического вещества с ковалентной связью является алмаз (см. рис. 40). Как вам известно, в рамках модели гибридизации атомных орбиталей строение алмаза можно объяснить следующим образом. Каждый атом углерода за счет электронов sp^3-гибридных орбиталей образует четыре ковалентные связи с четырьмя соседними атомами. Кристалл алмаза представляет собой гигантскую молекулу полимерного соединения.

С позиций этой же модели можно объяснить строение кристалла кварца SiO_2. Как видно из рисунка 46, в кристалле SiO_2 каждый атом Si тетраэдрически окружен четырьмя атомами O, а каждый атом O линейно окружен двумя атомами Si. Строение

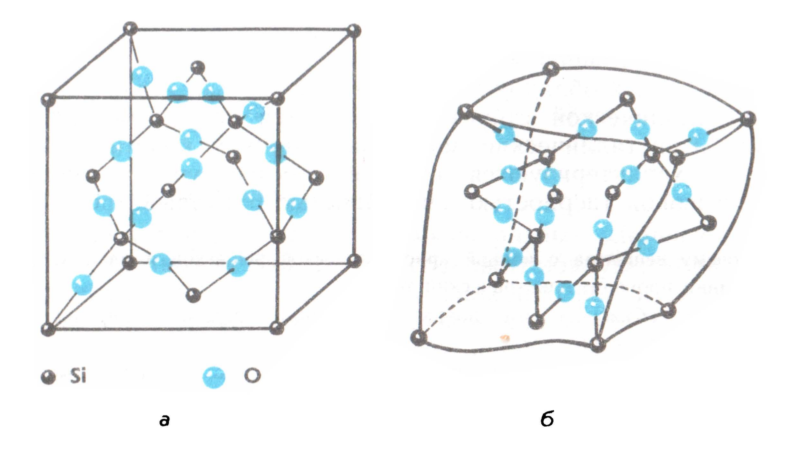


Рис. 46. Строение кристаллического (*а*) и аморфного (*б*) оксида кремния (IV) SiO_2.

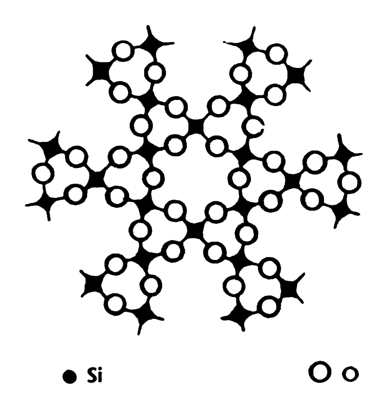
кристалла SiO_2 можно объяснить тем, что атом кремния за счет электронов sp^3-гибридных орбиталей образует связи с четырьмя атомами кислорода:

Каждый же атом кислорода за счет двух электронов образует ковалентные связи с двумя атомами кремния:

Таким образом, координационное число атома кремния равно 4, а атома кислорода — 2 (в два раза меньше). Поэтому состав кварца SiO_2. В плоскостном изображении строение SiO_2 можно представить схемой на рисунке 47.

? 1. Кристаллы кремния имеют алмазоподобную структуру. Как можно объяснить этот экспериментальный факт?

Рис. 47. Проекция структуры кварца SiO_2 на плоскость. Разная толщина линий показывает, что в кристалле атомы кислорода расположены в разных плоскостях.



2. Карбид кремния SiC (карборунд) применяется как абразивный материал. Как вы думаете, каково строение карборунда и почему он обладает высокой твердостью?

Состав и строение кристаллов двухэлементных соединений (Упражнения)

Состав и строение соединений устанавливают экспериментально. Зная состав соединения, можно предсказать его строение. По известной же структуре можно судить о составе соединения.

Пример 1. Экспериментально установлено, что минерал корунд — это кислородное соединение алюминия. В его кристалле каждый атом алюминия октаэдрически окружен атомами кислорода. Атомы же кислорода тетраэдрически окружены атомами алюминия. Каковы строение и состав корунда? Какие свойства корунда можно предсказать исходя из его строения?

Октаэдрическое окружение атома Al атомами O и тетраэдрическое окружение атома O атомами Al можно представить схемой:

```
     O                 Al
 O   |   O             |
   \ | /               |
    Al                 O
   / | \             /   \
 O   |   O        Al   |   Al
     O                 Al
```

Согласно экспериментальным данным, в корунде координационное число атомов алюминия равно 6, а атомов кислорода — 4. Это отвечает составу соединения Al_4O_6 или Al_2O_3. Таким образом, корунд представляет собой оксид алюминия.

Вследствие плотной упаковки атомов корунд должен отличаться высокой твердостью и тугоплавкостью.

Задание 1. Каков состав оксида титана, если координационное число атомов титана равно 6, а кислорода — 3?

Задание 2. В кристалле кварца атомы кремния окружены четырьмя атомами кислорода, а атомы кислорода окружены двумя атомами кремния. Каков состав кварца?

Состав и строение кристаллов двухэлементных соединений можно объяснить, используя разные модели. Рассмотрим ионную и ковалентную модели.

Ионная модель кристалла строится на представлении о том, что энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимально возможным числом ионов с противоположным знаком. Возможности той или иной плотной упаковки ионов зависят от зарядов ионов и отношения их радиусов. Отношение ионных радиусов для кристаллов состава AB приводит к следующим координационным числам ионов:

Отношение ионных радиусов	Координационные числа катиона и аниона	Взаимная координация ионов в кристалле
>0,73	8 : 8	Кубо-кубическая (см. рис. 45, *б*)
0,41—0,73	6 : 6	Октаэдро-октаэдрическая (см. рис. 45, *а*)
0,22—0,41	4 : 4	Тетраэдро-тетраэдрическая (см. рис. 45, *в*)

Пример 2. Каковы координационные числа и взаимная координация ионов в кристалле NaCl?

Радиус иона Na^+ равен 0,098 нм, а иона Cl^- — 0,181 нм. Отношение ионных радиусов составляет 0,098 нм : 0,181 нм = = 0,54. Следовательно, в кристалле NaCl осуществляется октаэдро-октаэдрическая координация ионов.

Задание 3. Какова структура кристалла CsCl, если радиус катиона равен 0,165 нм, а аниона — 0,191 нм?

Задание 4. Какова структура кристалла ZnS, если радиусы ионов Zn^{2+} и S^{2-} соответственно равны 0,074 нм и 0,182 нм?

Задание 5. Установите структуру следующих кристаллов: а) KCl; б) MgO; в) TlSb — по известным ионным радиусам:

	K^+	Mg^{2+}	Tl^{3+}	Cl^-	O^{2-}	Sb^{3-}
r, нм	0,133	0,074	0,136	0,181	0,136	0,208

Задание 6. Какова структура кристалла BeO, если радиусы ионов Be^{2+} и O^{2-} равны 0,034 нм и 0,136 нм соответственно?

Ковалентная модель кристалла строится исходя из предположения, что в образовании химической связи участвуют электроны гибридизированных орбиталей атомов.

Пример 3. Какова структура оксида бериллия?

Строение кристалла BeO можно объяснить исходя из донорно-акцепторного взаимодействия ионов Be^{2+} и O^{2-}.

Атомы и ионы бериллия и кислорода имеют следующие электронные конфигурации:

Be $2s^2$ ⇅ — — — (s, p)   O $2s^2 2p^4$ ⇅ (s) ⇅ ↑ ↑ (p)

Be^{2+} — — — — (sp^3) O^{2-} ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ (sp^3)

Между ионами Be^{2+} и O^{2-} возможно донорно-акцепторное взаимодействие. Ионы O^{2-} за счет электронов sp^3-гибридных орбиталей выступают в качестве доноров электронных пар. Ионы Be^{2+} выступают как акцепторы электронных пар за счет свободных sp^3-гибридных орбиталей.

Поэтому в кристалле BeO атомы Be находятся в тетраэдрическом окружении атомов O, а атомы O — в тетраэдрическом окружении атомов Be. В кристалле BeO проявляется тетраэдро-тетраэдрическая координация атомов:

Be(O)₄   O(Be)₄

Задание 7. Объясните строение кристалла ZnS исходя из представления о донорно-акцепторном взаимодействии ионов Zn^{2+} и S^{2-}.

? 1. Составьте формулы оксидов исходя из приведенных в скобках значений координационных чисел образующих их атомов: а) Zr (8); O (4); б) Mn (6), O (3); в) Sn (6), O (3); г) Re (6), O (2); д) W (6), O (2); е) V (6), O (4); ж) Co (6), O (4); з) Sc (6), O (4).

2. Строение оксидов железа (III) и хрома (III) аналогично строению кристаллов оксида алюминия. Обоснуйте состав оксидов железа и хрома исходя из значений: а) координационных чисел атомов; б) степеней окисления элементов; в) зарядов ионов.

§ 24. Атомно-металлические кристаллы

Почему наиболее электропроводящие металлы (медь, серебро) обладают наибольшей теплопроводностью? Почему металлы обладают характерным блеском? Почему металлам присущи пластичность (способность вытягиваться в проволоку) и ковкость (способность расплющиваться в тонкие листы)?

Большинство металлов образует кристаллы с таким расположением атомов, при котором каждый атом окружен макси-

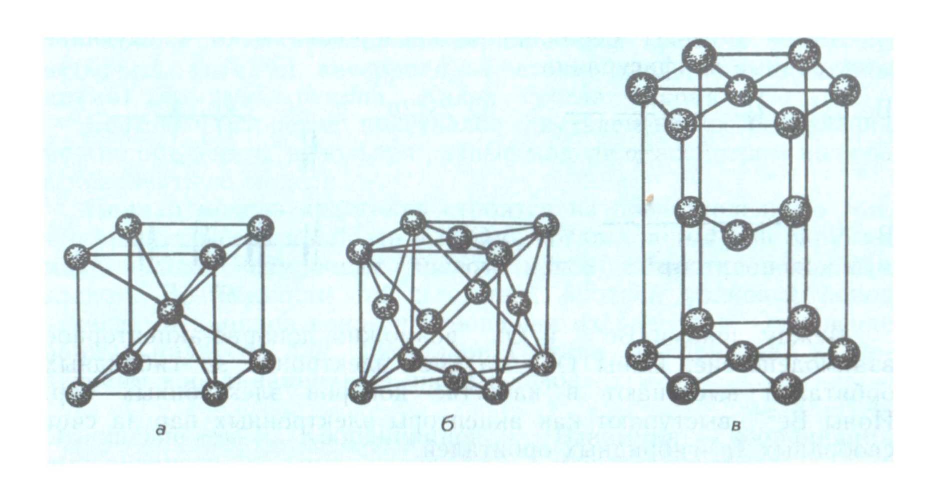


Рис. 48. Кристаллические решетки металлов: натрия (*а*), меди (*б*), цинка (*в*).

мально геометрически допустимым числом атомов. Так, каждый атом меди находится в окружении 12 других атомов меди (рис. 48, *б*). Такая кристаллическая структура называется *кубической плотнейшей упаковкой*. Другая структура, в которой координационные числа атомов равны 12, называется *гексагональной плотнейшей упаковкой* (рис. 48, *в*). Для металлов весьма распространена также *объемно центрированная кубическая структура*. При такой структуре каждый атом окружен восемью атомами (рис. 48, *а*).

Как видим, металлы имеют кристаллические структуры с высокими координационными числами атомов. Ни один из элементов не имеет такого числа валентных электронов, чтобы образовать 12 двухэлектронных связей.

Следовательно, в металлах проявляется делокализованная связь. С представлением о делокализованной связи вы уже сталкивались при обсуждении строения бензола и графита. Напомним, что делокализованная связь возникает при перекрывании орбиталей сразу нескольких атомов. В случае же металлов делокализованная связь распространяется на весь кусок металла.

Для объяснения свойств металлов часто используют модель, согласно которой металл состоит из атом-ионов и электронного газа. Такое представление о делокализованной связи позволяет объяснить характерные особенности металлов — их пластичность, ковкость, электрическую проводимость, характерный (металлический) блеск.

Более строгое объяснение свойств металлов основано на методе молекулярных орбиталей. Напомним, что число молекулярных орбиталей в молекуле равно числу перекрывающихся атомных орбиталей (см. рис. 26). В металле число перекрывающихся

атомных орбиталей очень велико, так как каждая атомная орбиталь перекрывается сразу несколькими орбиталями ближайших соседних атомов. Орбитали этих атомов, в свою очередь, перекрываются орбиталями других атомов. Это приводит к образованию энергетически близких «кристаллических» орбиталей, охватывающих все атомы металлического кристалла. Сказанное схематически представлено на рисунке 49.

На рисунке видно, что по мере увеличения числа химически связанных атомов число молекулярных орбиталей увеличивается. При очень большом числе атомов в кристалле энергетически близкие орбитали образуют *энергетическую зону*. В пределах энергетической зоны только часть орбиталей заполнена электронами. При самом незначительном возбуждении (за счет внешнего электрического поля, притока тепловой энергии) электроны переходят на свободные орбитали энергетической зоны. Таким образом, можно сказать, что электроны свободно перемещаются по всей кристаллической решетке. Это обусловливает высокую электрическую проводимость и теплопроводность металла. Возможность перемещения электронов по всему кристаллу обусловливает пластичность металла.

? 1. Какие соображения приводят к выводу, что в металлах проявляется делокализованная связь?

2. Объясните, почему алмаз — диэлектрик, а серебро — металлический проводник.

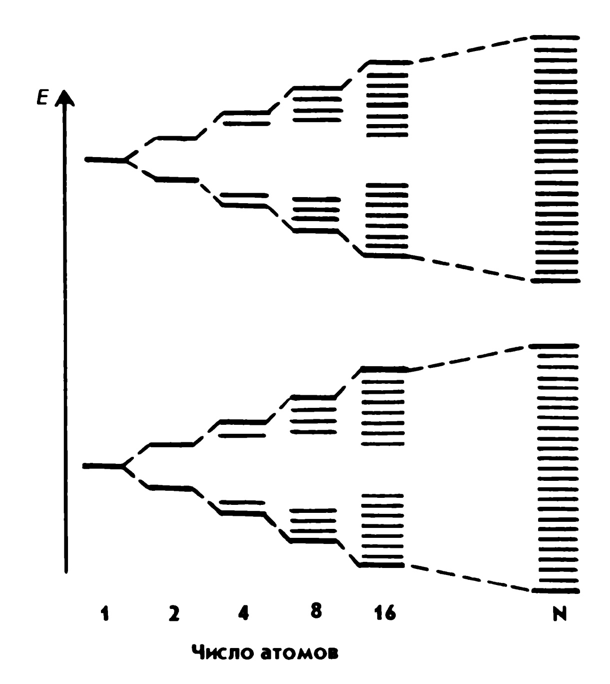


Рис. 49. Построение энергетической зоны при последовательном присоединении атомов.

3. Как вы думаете, почему 80% химических элементов (из 110 известных) в виде простых веществ являются металлами?

4. М. В. Ломоносов отмечал, что «металлами называются тела, которые ковать можно». Как вы объясните это свойство металлов?

5. Полагают, что недра Юпитера, Сатурна и других планет-гигантов состоят в основном из металлического водорода. Обоснуйте условия, при которых водород может находиться в металлическом состоянии.

§ 25. Молекулярные кристаллы

1. По учебнику физики повторите понятия: электрический диполь, полярные и неполярные молекулы, электростатическое взаимодействие молекул. 2. Подумайте, за счет каких сил благородные газы могут находиться в жидком и кристаллическом состояниях.

Как вам известно из курса физики, между молекулами на малых расстояниях проявляются силы притяжения. Они возникают за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженных электронов одной молекулы с положительно заряженными ядрами соседних молекул. Межмолекулярные силы оказывают большое влияние на структуру и физические свойства жидкостей, растворов, молекулярных кристаллов.

На рисунке 50 приведены кристаллические решетки молекулярных кристаллов аргона и иода. В узлах кристаллических решеток расположены одноатомные молекулы аргона, двухатомные молекулы иода.

Сила межмолекулярного взаимодействия зависит от числа электронов в молекуле. Между молекулами с большим числом электронов межмолекулярное взаимодействие проявляется сильнее, чем между молекулами с небольшим числом электронов. Так, все галогены имеют кристаллическую решетку, такую же, как у иода. Поскольку в ряду F_2—Cl_2—Br_2—I_2 число электронов в молекулах увеличивается, возрастает и сила межмолекулярного взаимодействия. Об этом свидетельствует повышение в этом ряду температур плавления. У иода I_2 температура плавления значительно выше (114 °C), чем у хлора (—101 °C).

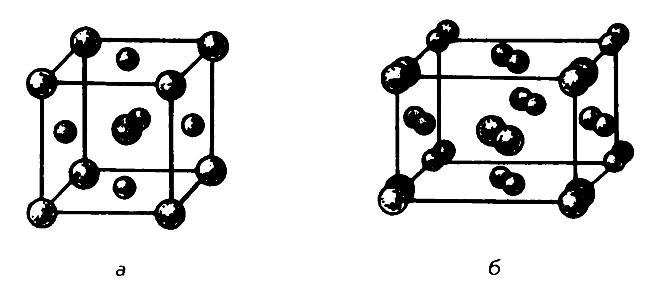


Рис. 50. Кристаллическая решетка: аргона (*а*), иода (*б*).

Для соединений, молекулы которых содержат фрагменты F—H, O—H, N—H, структуру кристаллов определяют *водородные связи*. Напомним, что водородная связь обусловлена электростатическим притяжением атома водорода одной молекулы к несвязывающей электронной паре электроотрицательного атома другой молекулы.

Рассмотрим строение льда. В молекуле воды связь O—H резко полярная. На атомах водорода сосредоточен положительный заряд. На атоме кислорода имеются две несвязывающие электронные пары.

Поэтому в кристалле льда каждая молекула воды тетраэдрически связана водородными связями с четырьмя соседними (рис. 51). В плоскостном изображении эту взаимосвязь молекул H_2O можно представить схемой:

```
        δ-                              O—H
                                        |
                           H            H
                           |            :
        O   δ-         H—O···H—Ö: ···H—O
  Hδ+      Hδ+                 |       |
                               H       H
                               :
                             H—O
```

Межмолекулярные силы обусловливают взаимодействие соседних слоев кристаллов со слоистой структурой. Слоистое строение имеют графит, каолинит (глина) $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. Поскольку межмолекулярные силы слабые, соседние слои сравнительно легко скользят один относительно другого. Этим обусловлены характерные для этих минералов свойства (мягкость, легкость расщепления, на ощупь они как бы мыльные). Межмолекулярные силы влияют также на механические свойства асбестов. Асбесты имеют цепочное строение. Между цепями действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому асбесты легко расщепляются на волокна.

? 1. За счет каких сил благородные газы могут переходить в жидкое и твердое состояния?

2. Как вы думаете, почему с увеличением числа электронов в атомах (одноатомных молекулах) температуры плавления и кипения благородных газов возрастают?

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Температура плавления, °C	—	−285	−189	−157	−112	−72
Температура кипения, °C	−269	−246	−186	−153	−108	−62

3. Почему в ряду F_2—Cl_2—Br_2—I_2 температуры плавления и кипения повышаются?

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Температура плавления, °С	—220	—101	—7	114
Температура кипения, °С	—188	—34	58	183

4. Почему вещества с молекулярной кристаллической решеткой имеют более низкую температуру плавления, чем вещества с атомной и ионной решеткой?

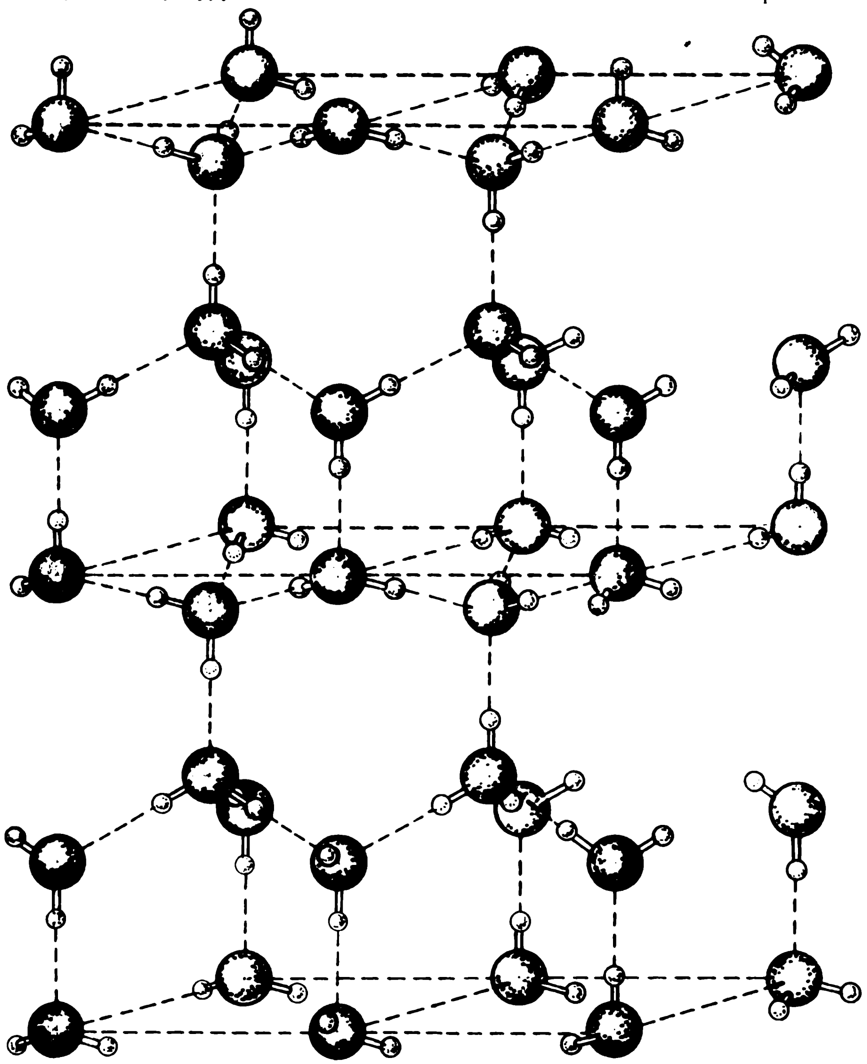


Рис. 51. Структура льда. Каждая молекула воды тетраэдрически связана водородными связями с четырьмя другими молекулами. Крупные шары — атомы О, мелкие — атомы Н. Из-за ажурной структуры плотность льда меньше, чем у воды.

5. Метан и вода имеют примерно одинаковую относительную молекулярную массу и примерно равное число электронов. Однако они резко отличаются температурами плавления (т. пл. CH_4 —182,5 °С), кипения (т. кип. CH_4 —161,6 °С) и теплотой испарения. Чем это объясняется?

6. Приблизительно одна треть энергии, которую Земля получает от Солнца, расходуется на испарение воды океанов, морей, других водоемов. Это играет важную роль в поддержании условий жизни на Земле. Какое объяснение можно дать влиянию воды на климат?

7. Силы межмолекулярного взаимодействия в метане значительно слабее, чем в пентане:

Об этом свидетельствует сравнение температур кипения этих веществ. Температура кипения C_5H_{12} ($t_{кип}$ 36,1 °С) значительно выше, чем у CH_4 ($t_{кип}$ —161,6 °С). Объясните этот экспериментальный факт.

8. Молекулы полиэтилена имеют цепное строение с 1400—4000 атомами углерода в цепи. Эти цепи эквивалентны 700—2000 молекулам этилена:

1) Почему с увеличением длины полимерной цепи: а) увеличивается сила притяжения между полимерными молекулами; б) полимер становится механически прочнее и тверже; в) температура плавления выше? 2) Напомним, что полиэтилен используют для изготовления упаковочных пленок, изоляции электропроводов, литых изделий. Каково агрегатное состояние полиэтилена? Почему у полиэтилена нет строго определенной температуры плавления (100—130 °С)? 3) Почему полиэтилен используется в качестве изолятора? Почему он не проводит электрический ток?

9. Объясните возможность применения: а) графита в качестве смазочного материала в машинах, для изготовления грифелей карандашей; б) талька в парфюмерии (в составе пудры), детской присыпки; в) асбеста для изготовления пряжи.

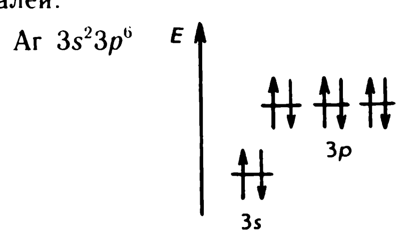
10. Как вы думаете, почему алмаз значительно тверже (в 5 миллионов раз!) талька?

11. Вода — одно из редких веществ, которые в твердом состоянии обладают меньшей плотностью, чем в жидком. Как вы думаете, чем это объясняется?

§ 26. Положение элементов в периодической системе и структура их простых веществ

Простое вещество — это химическое соединение, образованное атомами одного элемента. Рассмотрим простые вещества элементов 3-го периода.

В атоме аргона нет неспаренных электронов и нет свободных валентных орбиталей:



Поэтому его атомы друг с другом химические связи не образуют: молекулы аргона (и других благородных газов) одноатомны. Между молекулами возможно лишь межмолекулярное взаимодействие. Кристаллы аргона и других благородных газов являются молекулярными (см. рис. 50).

Атомы хлора имеют один неспаренный электрон:

Cl $3s^23p^5$ E

3p

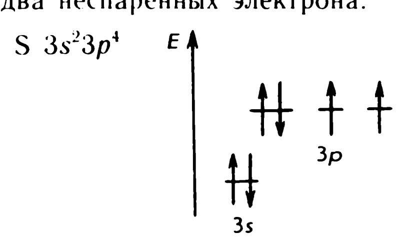
3s

Они могут объединяться только в двухатомные молекулы:

:C̈l· + ·C̈l: → :C̈l—C̈l:

Кристаллы хлора и других галогенов являются молекулярными (см. рис. 50).

В атоме серы два неспаренных электрона:



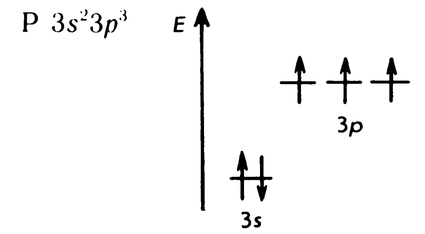
Поэтому атомы серы за счет p-электронов могут образовывать две связи и объединяться в зигзагообразные цепи разной длины и формы, например:

S_∞ S_8

Следовательно, для серы возможны аллотропные модификации. В обычных условиях наиболее устойчива форма молекулы в виде замкнутой в восьмичленное кольцо зигзагообразной цепочки. Из таких молекул состоит ромбическая сера.

При резком охлаждении расплавленной серы образуется пластическая сера, состоящая из длинных цепей S_∞ (где ∞ достигает нескольких тысяч). В газовом состоянии сера находится (как и кислород) в виде двухатомных молекул S_2.

Атомы фосфора имеют три неспаренных *р*-электрона:



Они объединяются друг с другом посредством трех ковалентных связей (рис. 52). За счет пирамидально расположенных связей атомы объединяются в молекулы P_4. Из таких молекул построена кристаллическая решетка белого фосфора.

При другом пространственном расположении атомов образуются полимерные модификации фосфора. В них атомы фосфора, связанные с тремя другими, образуют полимерные слои (рис. 52, *в*). Используемый в спичечном производстве красный фосфор — смесь разных модификаций.

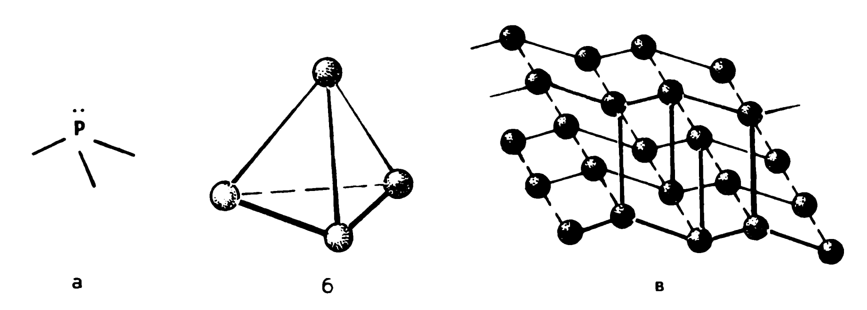
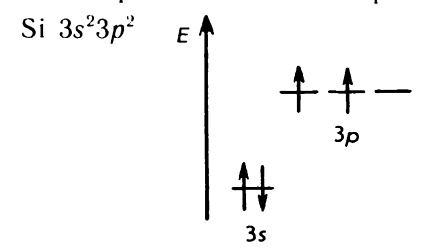


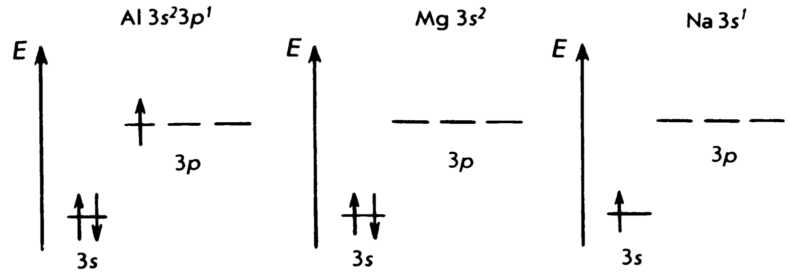
Рис. 52. Пространственное расположение химических связей (*а*); строение молекулы P_4 (*б*); структура черного фосфора (*в*).

В атоме кремния четыре валентных электрона:



σ-Связи, образуемые этими электронами, располагаются по направлению к вершинам тетраэдра. Поскольку каждый из атомов связан с четырьмя другими, кремний имеет полимерную структуру. Его кристаллическая решетка типа решетки алмаза (см. рис. 40).

При переходе от кремния к алюминию и далее к магнию и натрию число валентных электронов уменьшается, а число свободных орбиталей увеличивается:



Это понижает прочность двухцентровой связи и обусловливает переход к веществам с делокализованной (металлической) связью. Металлы имеют координационные решетки с максимально плотной упаковкой атомов. Так, алюминий имеет кубическую гранецентрированную решетку (см. рис. 48, *б*), магний — гексагональную решетку (см. рис. 48, *в*), а натрий — кубическую объемно центрированную решетку (см. рис. 48, *а*).

Таким образом, при переходе по периоду от *p*-элементов VIII группы к *s*-элементам I группы уменьшение числа валентных электронов обусловливает закономерный переход от неметаллов с молекулярной кристаллической решеткой (Ar, Cl_2, P_4) к неметаллам с атомно-цепной (S_∞), атомно-слоистой ($P_{2\infty}$) и атомно-координационной ($Si_{3\infty}$) структурами и далее к металлическим координационным кристаллам (Al, Mg, Na).

Примерно такое же изменение структуры простых веществ наблюдается для элементов других периодов при переходе от *p*-элементов VIII группы к *s*-элементам I группы.

По мере изменения структуры и вида химической связи закономерно изменяются и свойства простых веществ — их энтропия (рис. 53), температура плавления (рис. 54) и другие свойства, зависящие от структуры вещества.

S°298
Дж/к · моль

200
175
150
125
100
75
50
25

H He Li Be B C N O F Ne Na Mg Al Si P S Cl Ar K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn Fr Ra Ac Th Pa U

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 Z

Рис. 53. Зависимость энтропии простых веществ от атомного номера элементов.

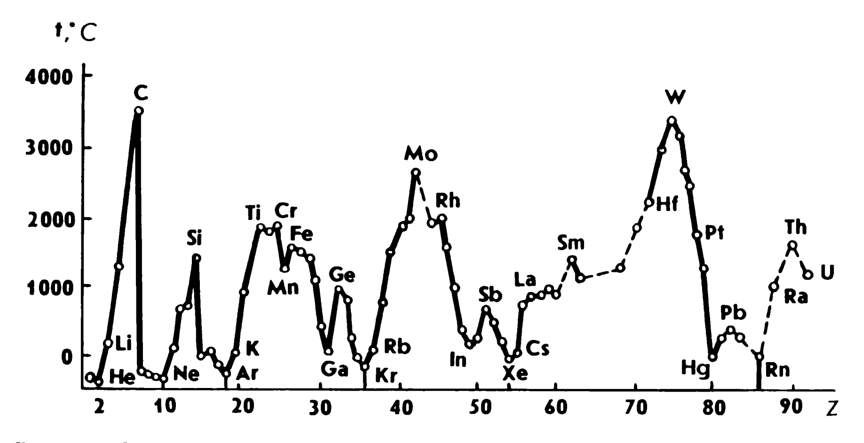


Рис. 54. Зависимость температуры плавления простых веществ от атомного номера элементов.

? 1. Простые вещества элементов 3-го периода имеют следующие температуры плавления:

	Ar	Cl_2	$S_{ромб}$	$P_{красн}$	Si	Al	Mg	Na
Температура плавления, °C	—189	—101	113	600	1415	660	650	98

а) Почему в ряду Ar—Na температура плавления простых веществ вначале резко увеличивается, а затем уменьшается?

б) Почему при обычных условиях аргон и хлор — газы, кремний — тугоплавкое вещество, а натрий — легкоплавкий металл?

в) Почему твердый аргон и хлор — диэлектрики, кремний — полупроводник, натрий — металлический проводник?

г) Почему в отличие от полимерных форм белый фосфор растворяется в органических растворителях?

2. Проанализируйте характер изменения в ряду C—Pb следующих данных об атомах и о простых веществах *p*-элементов IV группы:

	C (алмаз)	Si	Ge	Sn	Pb
Радиус атома, нм	0,77	0,134	0,139	0,158	0,175
Энергия ионизации атома, эВ	11,26	8,15	7,96	7,34	7,42
Межатомное расстояние в кристалле, нм	0,154	0,234	0,244	0,316	0,350
Плотность, г/см^3	3,52	2,33	5,32	7,29	11,34
Температура плавления, °C	3500	1415	937	232	327
Температура кипения, °C	—	3700	2830	2620	1745
Теплота возгонки (прочность химической связи), кДж/моль	716	469	383	301	196
Энтропия, Дж/(К·моль)	2,4	18,8	31,3	51,6	64,8
Твердость (по алмазу)	10	7	6	1,8	1,5

1) По каким параметрам можно судить об усилении в ряду C—Pb металлических признаков (алмаз — неметалл, свинец — металл)?

2) Почему в ряду C—Pb: а) увеличивается радиус атома; б) проявляется тенденция к уменьшению энергии ионизации атома?

3) Почему в ряду простых веществ C—Pb: а) увеличивается межатомное расстояние в кристалле; б) уменьшается прочность химической связи; в) увеличивается энтропия?

4) Среди неметаллов с двухатомными молекулами пять газов, одна жидкость и одно летучее твердое вещество. Назовите эти вещества. Каково строение их молекул?

§ 27. Химическая связь и свойства кристаллических веществ

Различие в типе химической связи в кристаллах определяет существенное различие физических и механических свойств веществ (табл. 5). Так, вещества с атомно-ковалентной решеткой характеризуются высокой твердостью, а с атомно-металлической — пластичностью. Вещества с ионной и в особенности с атомно-ковалентной решеткой обладают высокой температурой плавления, они нелетучи. Вещества с молекулярной решеткой, напротив, легкоплавки, твердость их невелика.

Характер распределения электронной плотности позволяет объяснить поведение веществ с разным видом химической связи при механической деформации.

Как показано на рисунке 55, при механическом воздействии на твердое тело происходит смещение отдельных слоев в кристалле. При подобном смещении в кристалле с ковалентной связью происходит разрыв связей, и кристалл разрушается. То же происходит при взаимном отталкивании одноименно заряженных ионов смещенных слоев ионного кристалла. В металлическом кристалле вследствие возможности перемещения электронов по всему куску металла сцепление между смещенными слоями сохраняется. Поэтому металлы отличаются пластичностью.

? **1.** Почему: а) ионные кристаллы обладают хрупкостью; б) ковалентные кристаллы отличаются высокой твердостью; в) металлические кристаллы отличаются пластичностью?

2. Почему графит — проводник, алмаз — изолятор, но при нагревании полупроводник (высокотемпературный полупроводник)?

3. Ионные и ковалентные связи характеризуются энергией связи порядка 300—400 кДж/моль. Прочность металлических связей сопоставима с прочностью ионных и ковалентных связей. Водородные связи намного слабее (10—30 кДж/моль). Межмолекулярные (ван-дер-ваальсовые связи) еще слабее (порядка 2 кДж/моль). Как вы объясните различие в прочности этих видов связи?

4. Для испарения 1 моль жидкого HCl требуется 16 кДж теплоты, а для диссоциации 1 моль HCl на атомы требуется 431 кДж. Почему столь резко различаются эти энергетические затраты?

5. Объясните резкое различие свойств кристаллических CO_2 и SiO_2.

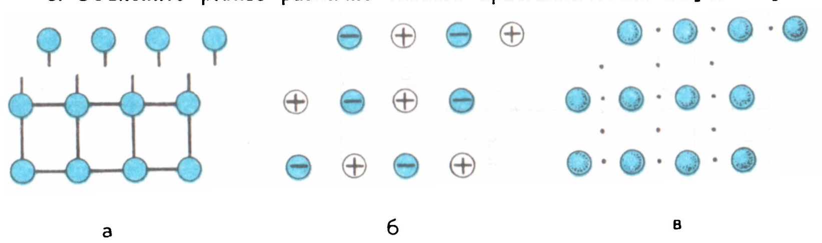


Рис. 55. Смещение при механическом воздействии в кристаллах с решеткой: *а* — атомной, *б* — ионной, *в* — металлической.

Таблица 5. **Тип кристаллической решетки и свойства веществ**

Кристаллическая решетка	Структурная частица	Связь между частицами	Прочность связи	Температура плавления	Электрическая проводимость	Механические свойства	Примеры
Молекулярная	Молекула	Межмолекулярная	Слабая	Низкая	Диэлектрики	Хрупкие	Благородные газы, I_2, CO_2, H_2O, C_6H_6, нафталин
Атомно-ковалентная	Атом	Ковалентная	Сильная	Высокая	Диэлектрики, полупроводники	Очень твердые	C (алмаз), SiO_2 (кварц)
Атомно-металлическая	Атом	Металлическая	Сильная	Большой диапазон значений	Проводники	Твердые, ковкие, тягучие	Na, Cu, Fe, латунь
Ионная	Ион	Ионная	Сильная	Высокая	Диэлектрики	Твердые, хрупкие	NaCl, $CaCO_3$, KOH, KNO_3

После изучения темы «Кристаллы» вы должны уметь:

различать ионные, атомно-ковалентные, атомно-металлические и молекулярные кристаллы; приводить примеры веществ с этими типами кристаллических решеток;

пользоваться моделями (рисунками) кристаллических решеток и определять по ним координационные числа атомов (ионов) и состав соединений;

объяснять влияние вида химической связи на свойства кристаллических веществ;

пользоваться для предсказания строения кристалла вещества A_nB_m: а) ионной моделью; б) ковалентной моделью;

объяснять свойства металлов, пользуясь представлением ионной модели;

использовать представление о водородной связи для объяснения строения льда;

объяснять тенденции в изменении строения и свойств простых веществ *s*- и *p*-элементов в периодах и подгруппах периодической системы.

СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

...Соединения переменного состава вызвали к себе большой интерес не только с теоретической точки зрения, но и вследствие большого их значения в различных областях прикладной химии, в частности в технологии получения полупроводниковых материалов.

К. В. Астахов

§ 28. Дефекты в кристаллах

1. Чем объясняется отсутствие у реальных кристаллов идеального внутреннего строения? 2. Почему почти все кристаллические неорганические вещества имеют переменный состав? 3. Как влияют дефекты в кристаллах на свойства веществ?

В начале XIX в. Ж. Пруст в длительном споре с К. Бертолле отстаивал мысль, что вещество независимо от способов получения обладает одним и тем же составом. Это утверждение было сформулировано в законе постоянства состава. Исходя из данных о составе вещества выводилась его химическая формула с постоянным количественным соотношением элементов (CO_2, H_2O, CH_4). Закон постоянства состава соединений долгое время считался незыблемым. Однако в начале XX в. Н. С. Курнаков на основании исследований пришел к выводу о существовании соединений с переменным составом. Соединения постоянного состава Н. С. Курнаков назвал *дальтонидами* в честь Д. Дальтона, широко применявшего атомно-молекулярную теорию к химическим явлениям. Соединения переменного состава были названы в честь К. Бертолле *бертоллидами*.

К соединениям постоянного состава относятся вещества молекулярного строения, поскольку состав молекул однозначно определяется строением образующих их атомов. Если же кристаллическое вещество имеет атомное или ионное строение, то оно характеризуется более или менее переменным составом. Причиной этого являются точечные дефекты в кристалле. В реальном кристалле возможны дефекты двух типов. Рассмотрим кристалл двухэлементного соединения АВ. В идеальном случае в кристалле заняты все узлы кристаллической решетки атомами (ионами) А и В (рис. 56, *а*). В реальном же кристалле могут быть не заняты узлы кристаллической решетки, отвечающие атому (иону) А или атому (иону) В (рис. 56, *б*). Кроме того, в междоузлиях решетки могут располагаться избыточные атомы (ионы) А или В (рис. 56, *в*).

Любое кристаллическое вещество, не имеющее молекулярного строения, в большей или меньшей степени должно иметь перемен-

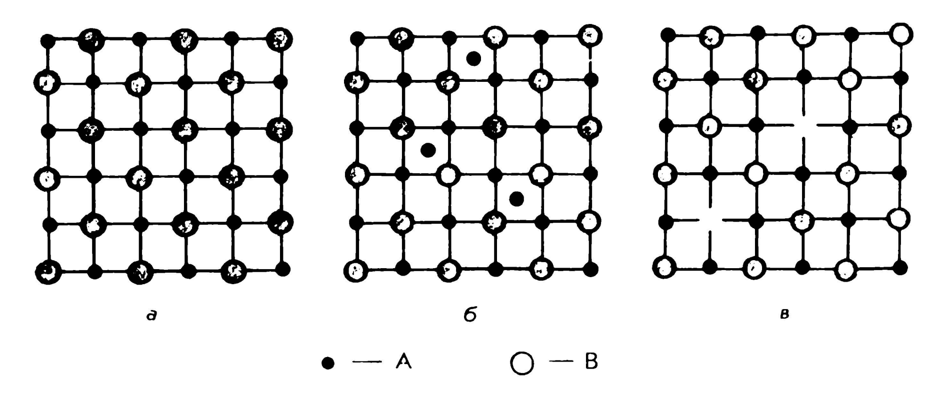


Рис. 56. Дефекты кристаллической решетки соединений состава AB: *а* — идеальная решетка; *б* — решетка с избытком атомов (ионов) A; *в* — решетка с недостатком атомов (ионов) B.

ный состав. Причина этого лежит в энергетических закономерностях — проявлении энтропийного фактора: $T\Delta S > 0$ (см. § 36). Полное структурное упорядочение может реализоваться лишь при абсолютном нуле, т. е. когда $T = 0$K.

? 1. Сформулируйте представление об энтропии и энтропийном факторе. Как вы объясните существование соединений переменного состава?

2. Почему в отличие от соединений с атомной и ионной кристаллической решеткой молекулярные соединения имеют постоянный состав?

3. Как вы думаете, какие из перечисленных соединений — CO, FeO, SO_2, H_2S, NiS, Cu_2O, FeS_2, Fe_2O_3 имеют: а) постоянный состав; б) переменный состав?

§ 29. Нестехиометрические соединения

Соединения постоянного состава называют *стехиометрическими*. Это означает, что соотношения между количеством атомов (ионов) образующих соединение элементов выражаются целыми числами (CO_2, H_2O, HCl). Соединения переменного состава называют *нестехиометрическими*. Их состав зависит от способа получения.

Ярко выраженный переменный состав проявляют оксиды железа. Так, оксид железа (II) имеет структуру типа хлорида натрия (см. рис. 45). Следовательно, его идеализированная формула FeO. Реальное же соединение имеет состав от $Fe_{0,89}O$ до $Fe_{0,95}O$. Вещество, точно отвечающее формуле FeO, вообще неустойчиво и может быть получено лишь в особых условиях.

Оксид $Fe_{1-x}O$ можно рассматривать как ионное соединение, в кристалле которого имеются места, не занятые катионами Fe^{2+}. Однако в целом кристалл электронейтрален. Это озна-

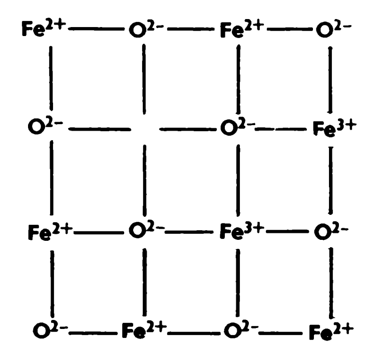


Рис. 57. Катионный дефект в кристалле FeO.

чает, что избыток отрицательного заряда в кристалле $Fe_{1-x}O$ (x — дефицит катионов) компенсируется превращением ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+}. Электронейтральность кристалла достигается, когда на каждую вакансию иона Fe^{2+} приходится два иона Fe^{3+} (рис. 57).

Приведем еще примеры нестехиометрических соединений. Так, сульфид железа (II) FeS на самом деле имеет состав от $Fe_{0,86}S$ до $Fe_{0,96}S$. Реальному составу оксида меди (I) Cu_2O отвечает формула $Cu_{1,8}O$. Минерал пирит FeS_2 имеет состав $Fe_{0,91}S_2$.

Среди неорганических веществ почти 95% не имеют молекулярного строения и, следовательно, являются соединениями переменного состава. Часто отклонения от стехиометрического состава так невелики, что при химическом анализе их установить не удается. (Этим и объясняется тот факт, что закон постоянства состава считали справедливым на протяжении столь долгого времени.) Однако исследование свойств веществ (например, электрической проводимости, магнитных и др.) свидетельствует о более или менее переменном составе их кристаллов.

Многие соединения переменного состава обладают интенсивной окраской, проявляют металлические или полупроводниковые свойства. По сравнению с соединениями постоянного состава у них большая реакционная способность и каталитическая активность.

Наиболее отчетливо переменный состав проявляется у соединений d-элементов — оксидов, сульфидов, нитридов и др.

? 1. Почему нестехиометрические соединения наиболее характерны для металлов с переменной степенью окисления?

2. Сульфид меди (I) имеет состав от почти идеального Cu_2S до $Cu_{1,77}S$. Как компенсируется заряд отсутствующих в кристалле ионов Cu^+?

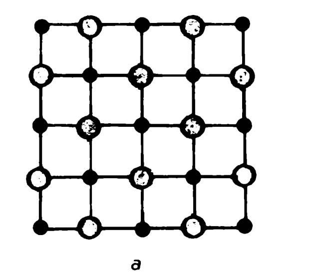
3. Как вы думаете, в каком из оксидов — CaO или FeO — нестехиометричность должна проявляться наиболее отчетливо?

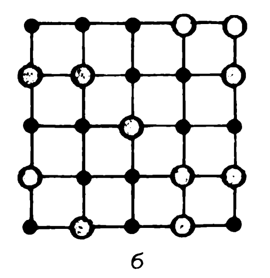
4. Почему нестехиометрические соединения наиболее характерны для d-элементов?

§ 30. Металлические сплавы

По учебнику «Химия-9» повторите понятия: металлический сплав, сталь, легированная сталь, нержавеющая сталь.

Нестехиометрические соединения особо характерны для соединений металлов друг с другом. Такие соединения содержатся


а


б

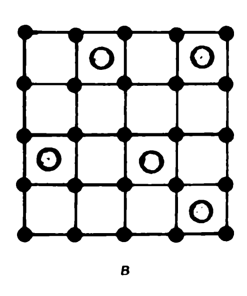

в

Рис. 58. Взаимное расположение атомов A и B в металлиде AB (*а*), твердых растворах замещения (*б*) и внедрения (*в*).

в сплавах. Для получения сплава смесь металлов расплавляют, а затем кристаллизуют, охлаждая. При этом между металлами происходит химическое взаимодействие. Продукт взаимодействия зависит от свойств сплавляемых металлов.

Если металлы близки по химическим свойствам и близки размеры их атомов, то при сплавлении образуется твердый раствор. Твердый раствор можно рассматривать как кристалл одного из исходных металлов, в котором его атомы хаотически замещены на атомы другого металла (рис. 58, *б*).

Твердый раствор образуется, например, при сплавлении серебра и золота. У этих металлов одинаковый тип кристаллической решетки — гранецентрированный куб (см. рис. 48, *б*). У них одинаковые радиусы атомов.

Сплавы по своим физическим свойствам отличаются от исходных металлов. Например, сплавы золота с серебром обладают гораздо большей твердостью, чем само золото. Сплавы золота и серебра, содержащие некоторое количество меди, применяют для изготовления ювелирных изделий, в зубоврачебной технике. В ювелирном деле обычно применяют сплав (золото 583-й пробы[1]), содержащий 58,3% Au, 8% Ag, остальное Cu.

При соответствующих условиях можно получить твердый раствор, в котором атомы разных металлов расположены относительно друг друга упорядоченно. В случае сплава серебро — золото это означает, что в кристалле атомы Ag окружены только атомами Au, атомы Au окружены только атомами Ag. Такой твердый раствор — химическое соединение, имеет стехиометрический состав AgAu. Химические соединения металлов между собой называются ***металлидами*** или ***интерметаллидами*** (рис. 58, *а*).

[1] Проба благородных металлов — содержание золота, серебра, платины и палладия в сплаве ювелирного изделия и монет. Выражается числом граммов благородного металла в 1000 г сплава. Проба указывается на изделии в виде клейма.

Другой тип твердых растворов представляет собой *сплав внедрения*. В кристалле этого вида сплавов атомы растворенного вещества располагаются в междоузлиях кристаллической решетки (рис. 58, *в*). Тем самым возникают дополнительные химические связи. Поэтому сплавы внедрения оказываются тверже и менее пластичны, чем исходный металл-растворитель.

Твердыми растворами внедрения являются стали — сплавы железа с углеродом. Свойства углеродистых сталей зависят от количества растворенного углерода. Так, при содержании менее 0,2% углерода образуется мягкая сталь. Она обладает пластичностью и ковкостью. Ее используют, например, для изготовления проволоки, гвоздей, кровельного материала. Большей твердостью обладают стали, содержащие 0,2—0,6% углерода. Такие стали применяют для изготовления рельсов, балок. Высокоуглеродистые стали, содержащие 0,6—1,5% углерода, обладают еще большей твердостью. Их используют для изготовления режущих инструментов, ножниц, пружин.

Твердые растворы — основа всех важнейших конструкционных и нержавеющих сталей, латуней, бронз и других сплавов (табл. 6).

При взаимодействии металлов, резко различающихся по химическим свойствам, образуются *интерметаллические соединения*. Например, при взаимодействии алюминия и меди образуется дуралюмин $CuAl_2$. Содержащий это соединение сплав дуралюмин (дюраль) широко применяют как конструкционный материал в транспортном и авиационном машиностроении.

К интерметаллидам относят также проявляющие металлическую проводимость соединения металлов с неметаллами. К ним, в частности, относят карбид железа Fe_3C (цементит), который содержится в чугуне, сталях.

В таблице 6 приведены некоторые металлические сплавы и области их применения.

? 1. Нержавеющая сталь содержит 80,6% Fe, 0,4% C, 18% Cr, 1,0% Ni. Почему: а) этот сплав представляет собой твердый раствор; б) обладает устойчивостью против коррозии? Где применяется нержавеющая сталь?

2. Дуралюмин — сплав алюминия с медью (2,2—5,2%) и некоторыми другими добавками — содержит алюминид меди $CuAl_2$. Как вы думаете, почему при взаимодействии алюминия с медью более характерно образование металлида $CuAl_2$, чем твердого раствора?

3. Объясните следующие экспериментальные факты: железо, кобальт и никель друг с другом образуют твердые растворы замещения, но не образуют их с кальцием и калием.

Таблица 6. **Некоторые металлические сплавы**

Основа сплава	Название сплава	Основные компоненты, мас. доли, %	Свойства	Применение
Железо	Нержавеющая (хромистая) сталь	13—27% Cr	Коррозионная стойкость	Химическое оборудование
Железо	Нержавеющая (хромоникелевая) сталь	18% Cr, 9% Ni	—«—«—	Столовые приборы, сантехническое оборудование, медицинский инструмент и др.
Железо	Чугун	2—4% C	Твердость, износоустойчивость	Станины, маховые колеса
Железо	Белый чугун	Углерод в виде Fe_3C	—«—«—	Сверла, резцы, фрезы
Медь	Латунь	До 50% Zn	Ковкость	Скобяные товары
Медь	Бронза	До 10% Al или Sn	Устойчивость против коррозии	Художественные изделия, детали машин
Медь	Мельхиор	5—30% Ni	—«—«—	Художественные изделия, посуда
Свинец	Типографский	5—30% Sn, 10—20% Sb	Плавкость, твердость	Наборные шрифты
Свинец и олово	Припои	—	Плавкость	При пайке
Алюминий	Дюраль (дуралюминий)	2—5% Cu	Механическая прочность, легкость	Авиация, транспорт, бытовые предметы
Алюминий	Силумин	До 23% Si	Устойчивость против коррозии	Судостроение, авто-авиастроение

После изучения темы «Соединения переменного состава» вы должны уметь:

различать соединения постоянного и переменного состава;

на конкретных примерах объяснять существование нестехиометрических соединений;

приводить примеры металлических сплавов, представляющих собой твердые растворы, и объяснять их существование;

объяснять существование интерметаллических соединений и приводить примеры металлических сплавов, содержащих интерметаллиды;

приводить примеры (не менее пяти) наиболее широко используемых сплавов в технике и быту.

ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Предмет химии не есть одно изучение состава тел, а главным образом — изучение превращений: самый состав есть только результат превращения веществ.

Д. И. Менделеев

После изучения этого раздела вы сможете объяснить: а) в чем сущность химической реакции; б) почему протекает реакция, какова ее движущая сила; в) как протекает реакция; г) как можно управлять химической реакцией для получения необходимых продуктов; д) как достигаются оптимальные условия осуществления реакций в химическом производстве.

§ 31. Термодинамика химического процесса

По учебникам «Химия-8» и «Химия-9» повторите понятия: а) тепловой эффект реакции; б) энергия химической связи; в) энтропия.

«Химия — наука о веществах и законах, которым подчиняются их превращения; одна из отраслей естествознания». Такое определение науки химии дается в Химическом энциклопедическом словаре. Есть и другие определения, например: «Химия изучает превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения».

В любом определении речь идет о превращении веществ. Рассмотрим сущность химического превращения на примере реакции получения аммиака из простых веществ[1]:

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$$

В процессе реакции происходит перегруппировка атомов:

$$:N\equiv N: + 3\,H{-}H \longrightarrow 2\,\ddot{N}H_3$$

Это сопровождается разрывом химических связей в исходных веществах — молекулах N_2 и H_2 и образованием химических связей N—H в продукте реакций — молекулах NH_3.

Разумеется, что при образовании химических связей энергия выделяется, а при разрыве химических связей затрачивается.

[1] Значения термодинамических величин веществ зависят от их состояния. Поэтому при расчетах необходимо указывать состояние реагентов: (г) — газ, (ж) — жидкость, (к) — кристалл, (р) — раствор.

Вычислим тепловой эффект рассматриваемой реакции исходя из энергии (прочности) химических связей реагентов.

Химическая связь	N≡N	H—H	N—H
Энергия химической связи, кДж/моль	946	436	391

В реакции синтеза аммиака

$$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} = 2NH_{3\,(г)}$$

для разрыва химических связей в 1 моль молекул N_2 и в 3 моль молекул H_2 требуется 2254 кДж:

1 моль·946 кДж/моль + 3 моль·436 кДж/моль = 2254 кДж

В каждой молекуле NH_3 три связи N—H. Следовательно, при образовании химических связей в 2 моль молекул NH_3 выделяется 2346 кДж:

2 моль·3·391 кДж/моль = 2346 кДж

Итак, на разрыв химических связей затрачивается 2254 кДж, а выделяется при образовании связей 2346 кДж. Таким образом, тепловой эффект реакции синтеза аммиака составляет

$$\Delta H = 2254 \text{ кДж} - 2346 \text{ кДж} = -92 \text{ кДж},$$
$$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} = 2NH_{3\,(г)}, \quad \Delta H = -92 \text{ кДж}$$

Обратный процесс — разрушение 2 моль NH_3 на 1 моль N_2 и 3 моль H_2 — требует затраты такой же энергии:

$$2NH_{3\,(г)} = N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)}, \quad \Delta H = +92 \text{ кДж}$$

При химической реакции наряду с энергетическими изменениями происходит изменение порядка взаимного расположения атомов, числа и форм молекул. При синтезе аммиака объем системы уменьшается: в реакцию вступает 4 моль гантелевидных двухатомных молекул, а в результате реакции образуется 2 моль молекул, имеющих форму пирамиды. Иными словами, при химической реакции изменяется также энтропия системы. В реакции синтеза она уменьшается:

$$\underbrace{N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)}}_{4\text{ моль}} = \underbrace{2NH_{3\,(г)}}_{2\text{ моль}}, \quad \Delta S < 0$$

В реакции разложения аммиака энтропия увеличивается:

$$\underbrace{2NH_{3\,(г)}}_{2\text{ моль}} = \underbrace{N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)}}_{4\text{ моль}}, \quad \Delta S > 0,$$

так как из 2 моль молекул NH_3 образуется 4 моль молекул N_2 и H_2.

1. На примере реакции образования воды из водорода и кислорода обсудите следующие вопросы: а) В чем сущность химической реакции? б) Почему

химические реакции обязательно сопровождаются энергетическим эффектом? в) Почему в ходе реакции обязательно изменяется энтропия системы?

2. Вычислите тепловой эффект синтеза и разложения воды по следующим данным:

Химическая связь	H—H	O$\cdots$O	O—H
Энергия химической связи, кДж/моль	436	493	463

3. Обсудите характер изменения энтропии (увеличение или уменьшение) и знак ΔS при: а) синтезе воды из простых веществ; б) разложении воды на простые вещества.

4. Прокомментируйте следующее утверждение: химическая энергия — одна из форм потенциальной энергии.

5. Приведите примеры превращения химической энергии в другие виды энергии.

§ 32. Тепловой эффект реакции. Энтальпия реакции

По учебнику физики для 10 класса дайте определения следующим понятиям: термодинамика, внутренняя энергия, закон сохранения и превращения энергии, изохорный процесс, изобарный процесс.

Из курса физики вам известно, что все явления в природе (в том числе и химический процесс) подчиняются первому закону термодинамики. Одна из формулировок первого закона термодинамики гласит: *количество теплоты Q, передаваемое системе*[1], *идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы против внешних сил A:*

$$Q = \Delta U + A$$

Предположим, что система за счет поглощения теплоты переходит из начального состояния *1* в конечное состояние *2*. Тогда

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Для химических реакций под работой против внешних сил подразумевается работа против внешнего давления. Обычно она совершается за счет расширения системы, например при выделении газа в ходе реакции (рис. 59).

Работа против внешнего давления равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV:

$$A = p\Delta V,\ \Delta V = V_2 - V_1,\ A = p\,(V_2 - V_1)$$

Химические реакции протекают при постоянном давлении (изобарный процесс) или при постоянном объеме (изохорный процесс).

---

[1] Примеры систем: колба с реагирующими веществами, баллон с газом, Земля относительно Солнца.

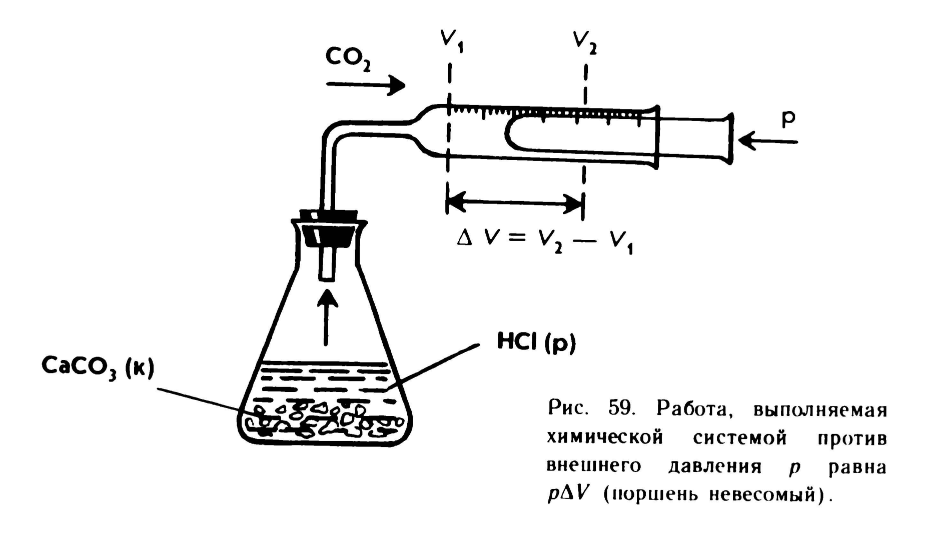


Рис. 59. Работа, выполняемая химической системой против внешнего давления p равна $p\Delta V$ (поршень невесомый).

При изохорном процессе $\Delta V = 0$. Тогда

$$A = 0, \ Q_V = \Delta U$$

Таким образом, если химическая реакция осуществляется при постоянном объеме (например, в автоклаве), то выделение или поглощение теплоты Q_V связано с изменением внутренней энергии системы ΔU.

При изобарном процессе (например, в открытой колбе) тепловой эффект реакции определяется соотношением

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V, \ Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1),$$
$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Введем обозначение $U + pV = \mathrm{H}$. Тогда

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величину H называют *энтальпией*.

Подавляющее большинство химических реакций осуществляется при постоянном давлении. Поэтому оценку теплового эффекта реакции производят на основании изменения в системе энтальпии.

При экзотермической реакции теплота выделяется, т. е. уменьшается энтальпия системы, а ΔH имеет отрицательное значение: $\Delta H < 0$ (рис. 60).

В эндотермическом процессе теплота поглощается, т. е. энтальпия системы возрастает, а ΔH имеет положительное значение: $\Delta H > 0$ (см. рис. 60).

? 1. Пользуясь обозначениями на рисунке 59, приведите выражение работы, совершаемой системой при расширении. Составьте уравнение происходящей реакции, которую иллюстрирует рисунок 59.

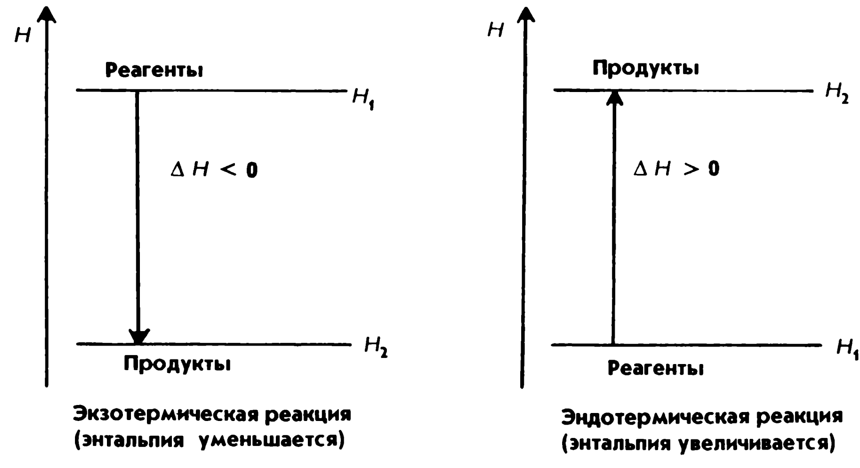


Рис. 60. Изменение энтальпии при экзотермической и эндотермической реакциях.

2. За счет какого свойства системы — энтальпии или внутренней энергии — осуществляется химическая реакция: а) в открытой колбе; б) в автоклаве?

3. Приведите по три примера: а) экзотермической реакции; б) эндотермической реакции.

4. Какова зависимость знака теплового эффекта реакции от прочности химических связей в реагентах и продуктах реакции?

5. Приведите уравнения реакций, идущих с выделением газа. Укажите знак ΔS.

6. При экзотермическом процессе система теряет теплоту в окружающую среду, при эндотермическом процессе система получает теплоту от окружающей среды. Прокомментируйте эти определения и приведите примеры экзотермического и эндотермического процессов.

§ 33. Закон Гесса. Расчет энтальпии химической реакции

1. По учебникам «Химия-8», «Химия-9» повторите: энергетика химических реакций, закон сохранения энергии. Сформулируйте закон Гесса. **2.** Ответьте на вопрос: как вычисляют тепловой эффект химической реакции исходя из теплот образования веществ?

Для того чтобы сравнивать энергетические эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к условиям, принятым за стандартные (нормальные): температура 298,15 К и давление 101 325 Па (1 атм). Изменение энтальпии при стандартных условиях обозначают $\Delta H°$.

При расчетах тепловых эффектов реакций используют стандартные молярные энтальпии (теплоты) образования веществ, принимающих участие в реакции.[1]

Под стандартной молярной энтальпией (теплотой) образова-

---
[1] $Q_{обр} = -\Delta H_{обр}$

ния вещества понимают энтальпию реакции образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях.[1]

Так, стандартная молярная энтальпия образования жидкой воды ($\Delta H^\circ_{обр\ 298} = -285{,}8$ кДж/моль) отвечает энтальпии процесса:

$$H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(ж)},\ \Delta H^\circ_{298} = -285{,}8 \text{ кДж}$$

Эта запись указывает, что образование 1 моль жидкой воды при взаимодействии 1 моль газообразного водорода и 1/2 моль газообразного кислорода при давлении 1 атм и температуре 298 К сопровождается изменением энтальпии системы, равным 285,8 кДж. Отрицательный знак изменения энтальпии означает, что реакция идет с выделением теплоты.

Аналогично стандартная молярная энтальпия образования газообразной воды ($\Delta H^\circ_{обр\ 298} = 241{,}8$ кДж/моль) отвечает энтальпии процесса:

$$H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(г)},\ \Delta H^\circ_{обр\ 298} = 241{,}8 \text{ кДж}$$

Стандартные молярные энтальпии образования ряда веществ приведены в таблице 1 приложения.

Пример. Вычислим энтальпию горения метана.

Горение метана описывается следующим уравнением реакции:

$$CH_{4\ (г)} + 2O_{2\ (г)} = CO_{2\ (г)} + 2H_2O_{(г)}$$

Согласно таблице 1 приложения, стандартные молярные энтальпии образования метана и воды составляют $\Delta H^\circ_{обр}$ (CH_4) = $= -74{,}9$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{обр}$ (H_2O) $= -241{,}8$ кДж/моль.

По определению стандартные молярные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (например, газообразный кислород), равны нулю.

Запишем значения $\Delta H^\circ_{обр\ 298}$ под формулами веществ в уравнении

$$\underset{-74{,}9}{CH_{4\ (г)}} + \underset{0}{2O_{2\ (г)}} = \underset{-393{,}5}{CO_{2\ (г)}} + \underset{2(-241{,}8)}{2H_2O_{(г)}}$$

В основе термодинамических расчетов лежит закон Гесса: *Тепловой эффект зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от ее промежуточных состояний* (рис. 61).

Согласно закону Гесса, энтальпия химической реакции $\Delta H_{х.р}$ равна сумме молярных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы молярных энтальпий образования реагентов. Для рассматриваемого процесса

$$\Delta H^\circ_{х.р} = \Delta H^\circ_{обр}(CO_2) + 2\Delta H^\circ_{обр}(H_2O) - [\Delta H^\circ_{обр}(CH_4) - 2\Delta H^\circ_{обр}(O_2)],$$

$\Delta H^\circ_{х.р} = 1$ моль $(-393{,}6$ кДж/моль$) + 2$ моль $(-241{,}8$ кДж/моль$) - [1$ моль $(-74{,}9$ кДж/моль$) - 0] = -802{,}2$ кДж

[1] $Q_{обр} = -\Delta H_{обр}$

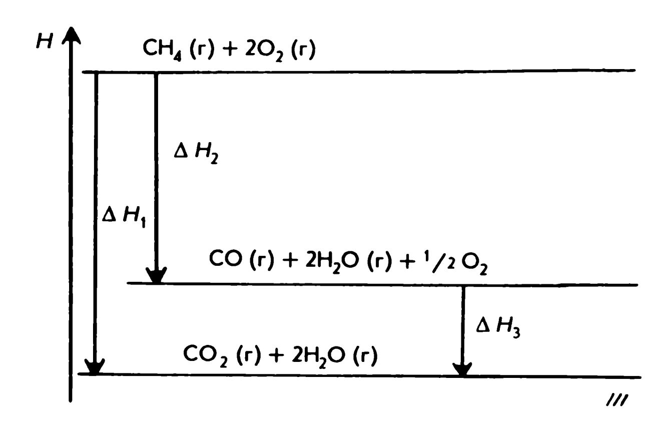


Рис. 61. Количество теплоты, выделяющееся при сгорании CH_4, не зависит от того протекает ли реакция в одну или две стадии ($\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$).

Таким образом, при горении 1 моль метана выделяется 802,2 кДж теплоты. Это очень большая величина. Недаром метан используется как высококалорийное топливо.

? 1. Проиллюстрируйте применение закона Гесса на примере вычисления энтальпии неполного сгорания метана (см. рис. 61), используя данные таблицы 1 приложения.

2. Вычислите тепловой эффект (энтальпию) реакции 1 моль оксида кальция с 1 моль оксида углерода (IV) в стандартных условиях. Каков тепловой эффект термического разложения 1 моль карбоната кальция?

3. Рассчитайте энтальпии сгорания: а) 1 моль пропана; б) 1 моль этанола.

4. Исходя из значений молярной энтальпии образования вычислите энтальпии сгорания 1 кг: а) угля (графита); б) метана; в) пропана; г) этанола. Какое из этих горючих веществ энергетически наиболее выгодно использовать в качестве топлива?

5. Вычислите энтальпии следующих реакций:

а) $H_{2(г)} = 2H_{(г)}$

б) $CaCO_{3(к)} + 2H^+_{(р)} = Ca^{2+}_{(р)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(ж)}$

в) $H^+_{(р)} + OH^-_{(р)} = H_2O_{(ж)}$

Почему энтальпия образования 1 моль $H_2O_{(ж)}$ при взаимодействии любой сильной кислоты с любым сильным основанием в стандартных условиях одна и та же? Ответ обоснуйте на примерах:

$HCl + KOH$, $HNO_3 + NaOH$, $1/2H_2SO_4 + KOH$, $HCl + 1/2Ba(OH)_2$.

6. Рассчитайте молярную энтальпию образования $CO_{(г)}$, если известна энтальпия образования $CO_{2(г)}$ (см. табл. 1 приложения), а энтальпия сгорания 1 моль CO составляет —283,0 кДж/моль.

7. Как вы думаете, почему энтальпия образования увеличивается в ряду следующих углеводородов:

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	−75	−85	−104

Правильность своего ответа вы можете проверить, сопоставив результаты ориентировочного расчета энтальпий образования этих веществ исходя из энтальпий связей H—H (436 кДж/моль), C—C (347 кДж/моль) и энтальпии атомизации графита (712,5 кДж/моль).

8. При полном сгорании 10,2 л смеси пропана и бутана в стандартных условиях выделилось 1308 кДж теплоты. Вычислите состав смеси в объемных процентах. Стандартные молярные энтальпии сгорания алканов приведены в таблице 2 приложения.

9. Каков тепловой эффект полного сгорания 1 л природного газа в стандартных условиях? Состав природного газа приведен в таблице 3 приложения. Для расчета используйте средние значения содержания компонентов.

10. Энергетическую ценность топлива и пищевого продукта принято оценивать его теплотой сгорания (калорийностью) и выражать в кДж/г (ккал/г).

а) Вычислите теплоту сгорания (калорийность) одного из компонентов бензина — октана C_8H_{18}.

б) Вычислите калорийность жира стеарина $C_{57}H_{110}O_6$, полное «сгорание» которого в организме выражается уравнением

$$2C_{57}H_{110}O_{6(т)} + 163O_{2(г)} = 114CO_{2(г)} + 110H_2O_{(ж)}, \quad \Delta H^\circ = -75\,520 \text{ кДж}$$

в) Вычислите калорийность глюкозы $C_6H_{12}O_6$, химическое превращение которой в организме животного приводит к образованию воды и углекислого газа.

11. Во время бега человека массой 60 кг затрачивается энергия 418,4 кДж/км. Вычислите массу пищевого продукта: а) молока (3,0 кДж/г); б) сосисок (15 кДж/г); в) яблок (2,5 кДж/г); г) сахара (16,8 кДж/г); д) яиц (6 кДж/г),— которая эквивалентна затрате энергии бегуна при беге на 5 км. (Калорийность продуктов указана в скобках.)

12. В стакане молока емкостью 200 г содержится приблизительно 8 г белков, 12 г углеводов, 4 г жиров. Вычислите калорийность стакана молока. (Калорийность углеводов составляет 17 кДж/г, жиров 38 кДж/г, белков 17 кДж/г.)

13. Какое количество теплоты выделится при взаимодействии 1 кг CaO с водой с образованием $Ca(OH)_2$ в стандартных условиях? Почему этот процесс называют гашением извести? Какое практическое значение имеет этот процесс?

§ 34. Энтальпия растворения

Почему растворение одних веществ сопровождается выделением теплоты, других — поглощением теплоты?

Проведем опыт по растворению в воде двух разных веществ, имеющих ионную кристаллическую решетку. В два стакана с водой опустим термометры. В один стакан внесем гидроксид калия KOH, а в другой — нитрат (V) калия KNO_3. Мы видим, что при растворении гидроксида калия повышается температура, а при растворении нитрата (V) калия понижается. Следовательно, растворение

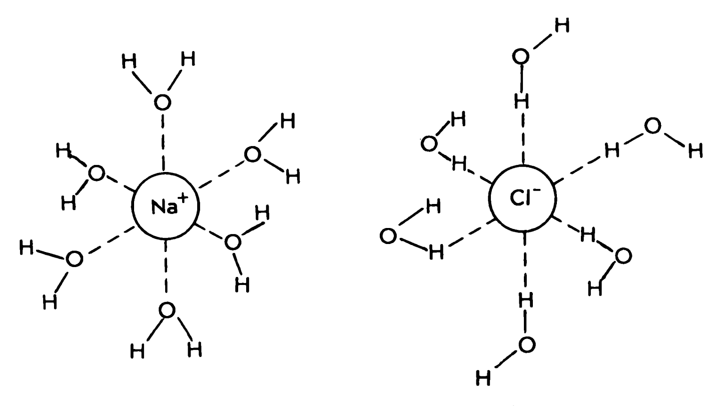


Рис. 62. Гидратированные ионы Na^+ и Cl^-.

гидроксида калия — экзотермический процесс, а растворение нитрата калия — эндотермический.

Почему в одном случае растворение происходит с выделением теплоты, в другом — с поглощением? Казалось бы, поскольку при растворении нарушаются связи между ионами в кристалле, растворение твердых веществ должно протекать с поглощением теплоты. Но растворение не сводится только к распределению ионов между молекулами воды. Ионы в растворе связаны с молекулами воды — они *гидратированы* (рис. 62). К катиону молекулы воды притягиваются отрицательным полюсом (через атомы кислорода), в к аниону — положительным полюсом (через атомы водорода). Оболочка иона из молекул воды называется *гидратной*, а процесс ее образования — *гидратацией*[1].

Растворение ионных соединений можно представить в виде двух стадий: разрушение кристалла на свободные ионы и гидратация ионов. Разрушение кристаллической решетки — процесс эндотермический ($\Delta H_{реш} > 0$). Гидратация ионов — процесс экзотермический ($\Delta H_{гидр} < 0$). Тепловой эффект растворения $\Delta H_{раств}$ ионного соединения в воде равен алгебраической сумме тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{реш}$ и гидратации ионов $\Delta H_{гидр}$:

$$\Delta H_{раств} = \Delta H_{реш} + \Delta H_{гидр}$$

Вычислим энтальпии растворения гидроксида калия и нитрата (V) калия по следующим данным:

	KOH	KNO_3	
$\Delta H^\circ_{реш}$, кДж/моль	790	684	
	K^+	OH^-	NO_3^-
$\Delta H^\circ_{гидр}$, кДж/моль	−339	−511	−310

[1] Гидратация — физико-химическое взаимодействие молекул, атомов, ионов, электронов с водой, не сопровождающееся разрушением молекул воды.

В случае растворения 1 моль KOH энтальпия растворения складывается из энтальпии распада 1 моль KOH на ионы и энтальпии гидратации 1 моль ионов K^+ и 1 моль ионов OH^-:

$$\Delta H^\circ_{раств} = 790 \text{ кДж/моль} + [(-339 \text{ кДж/моль}) + (-511 \text{ кДж/моль})] = -60 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпия растворения 1 моль KNO_3 составляет

$$\Delta H^\circ_{раств} = 684 \text{ кДж/моль} + [(-339 \text{ кДж/моль}) + (-310 \text{ кДж/моль})] = 35 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, тепловой эффект растворения может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Действительно, растворение гидкроксида калия — процесс экзотермический ($\Delta H < 0$), а нитрата (V) калия — эндотермический ($\Delta H > 0$).

? 1. Вычислите тепловой эффект растворения KCl по следующим данным: прочность связи между ионами в кристалле составляет 730 кДж/моль, теплота гидратации ионов K^+ и Cl^- равна соответственно 339 кДж/моль и −352 кДж/моль. Эндотермический или экзотермический процесс растворения KCl в воде? Чем это объясняется?

2. Какое количество теплоты выделится или поглотится при растворении 1 моль NaOH в большом количестве воды? Для разрушения кристаллической решетки требуется 885 кДж/моль, а при гидратации ионов Na^+ и OH^- выделяется соответственно 423 кДж/моль и 511 кДж/моль.

3. Нарисуйте схему гидратной оболочки катиона и аниона. Объясните ее образование.

4. Как вы думаете, почему могут самопроизвольно протекать как экзотермические, так и эндотермические процессы?

5. Д. И. Менделеев считал, что растворение не только физический, но и химический процесс. Растворение — процесс физико-химический. Прокомментируйте это утверждение.

§ 35. Кристаллогидраты

Гидратная оболочка катиона часто оказывается достаточно прочной и сохраняется при кристаллизации вещества.

Прильем к сульфату меди (II) $CuSO_4$ (порошок белого цвета) немного воды. Наблюдается столь сильное разогревание, что часть воды превращается в пар. О прохождении химического процесса свидетельствует также изменение окраски: порошок становится голубого цвета. При дальнейшем прибавлении воды порошок растворяется и получается раствор голубого цвета.

При выпаривании раствора $CuSO_4$ выпадают кристаллы другого вещества — медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (синего цвета). Превращение сульфата меди (II) в медный купорос выражается уравнением

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O, \ \Delta H < 0$$

При нагревании медного купороса выделяется вода и вновь получается сульфат меди (II):

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O, \ \Delta H > 0$$

Вода, входящая в состав кристаллов, называется *кристаллизационной,* а вещества, содержащие кристаллизационную воду, называются *кристаллогидратами.*

Примерами кристаллогидратов являются: медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — пятиводный сульфат меди (II); железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — семиводный сульфат железа (II); сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — десятиводный карбонат натрия; глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — десятиводный сульфат натрия; гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — двухводный сульфат кальция.

Устойчивость кристаллогидратов различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, прозрачные кристаллы соды $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ легко «выветриваются» — теряют кристаллизационную воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов (например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) требуется довольно сильное нагревание.

? 1. Как вы думаете, почему растворение Na_2SO_4 — процесс экзотермический, а растворение $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — процесс эндотермический?

2. Сколько граммов воды выделится при прокаливании 644 г глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$? Какова массовая доля воды в данном кристаллогидрате?

3. В кристаллогидрате хлорида бария массовая доля кристаллизационной воды составляет 14,8%. Определите формулу кристаллогидрата.

§ 36. Энтропия

1. Как вы представляете себе понятие энтропии и ее роль в химическом процессе? 2. Почему могут самопроизвольно протекать эндотермические процессы?

Как вы знаете, энтропию можно охарактеризовать как меру беспорядка (неупорядоченности) системы. Так, энтропия 1 моль вещества в газовом состоянии значительно больше, чем в жидком и тем более в кристаллическом состоянии. Энтропию веществ, как и их энтальпию образования, принято относить к стандартным условиям: давлению 101 325 Па (1 атм) и обычно температуре 298,15 К (25 °С). Энтропия 1 моль вещества в его стандартном состоянии называется *стандартной молярной энтропией.* Ее обозначают S°_{298}. Размерность стандартной молярной энтропии Дж/(К·моль). Стандартные молярные энтропии некоторых веществ приведены в таблице 1 приложения.

Изменение энтропии в химической реакции, как и энтальпии, вычисляют, основываясь на законе Гесса. Вычислим изменение энтропии при полном сгорании 1 моль водорода:

$$H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(г)}$$

$$\Delta S_{х.р} = S^\circ(H_2O) - [S^\circ(H_2) + 1/2S^\circ(O_2)]$$

Согласно таблице 1, стандартные молярные энтропии реагентов и продукта реакции имеют следующие значения:

	$H_{2(г)}$	$O_{2(г)}$	$H_2O_{(г)}$
ΔS°_{298}, Дж/(К·моль)	130,5	205,0	188,7

$$\text{Тогда } \Delta S^\circ_{х.р} = 1 \text{ моль} \cdot 188{,}7 \text{ Дж/(К·моль)} - [1 \text{ моль} \cdot 130{,}5 \text{ Дж/(К·моль)} + 1/2 \text{ моль} \times 205{,}0 \text{ Дж/(К·моль)}] = -44{,}3 \text{ Дж/К}$$

Изменение энтропии в ходе рассматриваемой реакции имеет отрицательное значение ($\Delta S^0 < 0$). Нетрудно догадаться, что так и должно быть: ведь в реакцию вступает 1,5 моль газообразных реагентов, а образуется 1 моль газообразного продукта, т. е. беспорядок в системе уменьшается. Уменьшение объема в системе и определяет знак изменения энтропии.

Напротив, в процессе

$$H_2O_{(г)} = H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)}$$

объем системы увеличивается, беспорядок возрастает, энтропия при этом увеличивается ($\Delta S^\circ > 0$).

? 1. Сравните значения стандартной молярной энтропии воды в газовом, жидком и кристаллическом состояниях. Как можно объяснить различия значений S°_{298}?

2. Объясните различие значений энтропии диоксида кремния в кристаллическом (42,7 Дж/(К·моль)) и стеклообразном (46,9 Дж/(К·моль)) состояниях.

3. Выскажите предположения о характере изменения энтропии ($\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$) в следующих процессах:

а) $3H_{2(г)} + N_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$

б) $2KClO_{3(к)} = 2KCl_{(к)} + 3O_{2(г)}$

в) $C_{графит} + 1/2O_{2(г)} = CO_{(г)}$

г) $CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$

д) $CuO_{(к)} + H_{2(г)} = Cu_{(к)} + H_2O_{(г)}$

е) $4Fe_{(к)} + 3O_{2(г)} = 2Fe_2O_{3(к)}$

ж) $Ag^+_{(р)} + Cl^-_{(р)} = AgCl_{(к)}$

Для проверки высказанного суждения вычислите изменение энтропии в этих процессах.

4. Почему при растворении в воде соли (KCl, NaCl) энтропия системы увеличивается ($\Delta S > 0$), а при растворении газов (CO, CO_2) уменьшается ($\Delta S < 0$)?

5. Почему стандартная молярная энтропия у алмаза меньше (2,3 Дж/(К·моль)), чем у графита (5,7 Дж/(К·моль))?

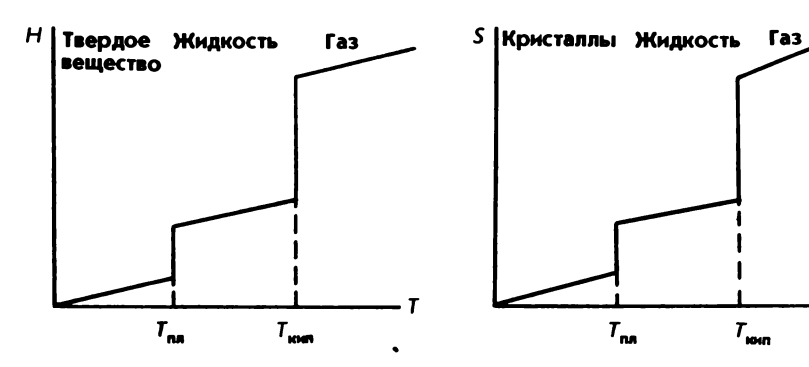


Рис. 63. Зависимость энтальпии H и энтропии S металла от температуры.

6. На рисунке 63 показано изменение энтальпии и энтропии металла при его нагревании. Каким процессам отвечает резкое возрастание энтальпии и энтропии металла и чем это объясняется?

7. Почему значение энтальпии и энтропии плавления металла меньше, чем соответственно энтальпии и энтропии кипения металла (например, для свинца)?

$T_{пл}$	$\Delta H^\circ_{пл}$	$\Delta S^\circ_{пл}$	$T_{кип}$
600 К	5 кДж/моль	8 Дж/(К·моль)	2024 К

$\Delta H^\circ_{кип}$	$\Delta S^\circ_{кип}$
79 кДж/моль	87 Дж/(К·моль)

8. Почему молярная энтропия *н*-C_4H_{10} (310 Дж/(К·моль)) больше, чем у *изо* — C_4H_{10} (294,6 Дж/(К·моль))?

§ 37. Энергия Гиббса

Как вы представляете себе влияние энтальпийного и энтропийного факторов на принципиальную возможность химической реакции?

Какой критерий позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности самопроизвольного процесса? Например, однозначно указать, что в обычных условиях горение водорода (раз начавшись) происходит самопроизвольно?

$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{(г)},\ \Delta H < 0,\ \Delta S < 0$$

Какой критерий однозначно указывает, что соль NH_4Cl самопроизвольно растворяется в воде?

$$NH_4Cl_{(к)} = NH_4^+{}_{(р)} + Cl^-_{(р)},\ \Delta H > 0,\ \Delta S > 0$$

Первый процесс сильно экзотермический, второй — сильно эндотермический[1]. Тем не менее оба процесса протекают самопроизвольно.

[1] Добавление воды к твердому NH_4Cl приводит даже к замерзанию капель воды на наружной поверхности стакана.

При растворении NH_4Cl в воде энтропия заметно возрастает, так как кристаллы распадаются на ионы, свободно перемещающиеся в растворе. Горение же водорода сопровождается, наоборот, уменьшением энтропии, так как при этом уменьшается объем системы. Таким образом, самопроизвольно могут протекать процессы как с увеличением энтропии, так и с ее уменьшением.

Следовательно, чтобы однозначно ответить на вопрос о возможности или невозможности осуществления реакции, необходимо учитывать как изменение энтальпии, так и изменение энтропии. Суммарное изменение энтальпии для процесса, протекающего при постоянном давлении и температуре, отражает изменение **энергии Гиббса**[1]:

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G,$$

где G — энергия Гиббса; T — абсолютная температура. В этом уравнении член ΔH характеризует энтальпийный фактор, член $T\Delta S$ — энтропийный фактор.

Очевидно, что наиболее благоприятно для протекания процесса такое состояние системы, когда ее энтальпия уменьшается, а энтропия возрастает:

$$\Delta H < 0, \ \Delta S > 0$$

Тогда принципиальная возможность химической реакции будет определяться отношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \text{ или } \Delta G < 0$$

Увеличение же энергии Гиббса

$$\Delta G > 0$$

свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях.

Если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$.

Это означает, что в системе установилось химическое равновесие.

Вычислим изменение энергии Гиббса в реакции полного сгорания водорода в стандартных условиях ($T = 298$ К, $p = 1$ атм):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Как было показано ранее, эта реакция характеризуется следующими значениями ΔH° и ΔS°:

$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{(г)}, \ \Delta H^\circ_{298} = -241{,}8 \text{ кДж}, \ \Delta S^\circ_{298} = -44{,}3 \text{ Дж/К}$$

Тогда

$$\Delta G^\circ_{298} = -241{,}8 \cdot 10^3 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \ (-44{,}3 \text{ Дж/К}) = -241\,800 \text{ Дж} + 13201{,}4 \text{ Дж} = -119\,786 \text{ Дж}$$

---

[1] Называют еще *свободной энергией Гиббса* по имени американского математика и термодинамика Джозайя Уилларда Гиббса (1839—1903).

Таким образом, $\Delta G^\circ \ll 0$, т. е. горение водорода в стандартных условиях осуществимо. Возможность этой реакции определяет энтальпийный фактор, который перекрывает противодействие энтропийного фактора (по абсолютному значению $|\Delta H| > |T\Delta S|$).

? 1. Вычислите изменение энергии Гиббса в нормальных условиях при растворении хлорида аммония NH_4Cl в воде[1]:

$$NH_4Cl_{(к)} = NH^+_{4(р)} + Cl^-_{(р)},\ \Delta H^\circ = 14{,}6 \text{ кДж},\ \Delta S^\circ = 75{,}1 \text{ Дж/К}$$

Возможно ли в этих условиях самопроизвольное растворение хлорида аммония?

2. Возможно ли полное сгорание метана CH_4 в стандартных условиях[1]?

$$CH_{4\,(г)} + 3O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(г)}$$

$$\Delta H^\circ = -802{,}2 \text{ кДж},\ \Delta S^\circ = -110{,}1 \text{ Дж/К}$$

3. Какой фактор — энтальпийный (ΔH) или энтропийный ($T\Delta S$) — определяет горение: а) водорода; б) метана? При ответе используйте результаты расчетов в предыдущих упражнениях.

4. Академик Петербургской Академии наук Леонард Эйлер (1707—1783) писал: «Уже древнейшие философы знали, что природа ничего не делает напрасно, что вполне соответствует мысли о наименьших затратах. Ведь если природа допускала бы излишние затраты, то она, несомненно, что-то делала напрасно». Как вы понимаете эти слова ученого в рамках термодинамических представлений?

§ 38. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление реакции

1. Каковы движущие факторы самопроизвольного протекания: а) экзотермической реакции; б) эндотермической реакции? 2. Каковы условия возникновения химического равновесия? 3. Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов при установлении в системе химического равновесия?

Рассмотрим, как влияют энтальпийный (ΔH) и энтропийный ($T\Delta S$) факторы на осуществление реакции образования карбоната кальция $CaCO_3$ из оксидов CaO и CO_2 в стандартных условиях при 25 °С:

$$CaO_{(к)} + CO_{2\,(г)} = CaCO_{3\,(к)},\ \Delta H^\circ_{298} = -178 \text{ кДж},\ \Delta S^\circ_{298} = -161 \text{ Дж/К}$$

Вычислим ΔG°_{298}:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

$$\Delta G^\circ = -178\cdot 10^3 \text{ Дж} - 298 \text{ К} (-161 \text{ Дж/К}) =$$
$$= -178\cdot 10^3 \text{ Дж} + 48\cdot 10^3 \text{ Дж} = -130\cdot 10^3 \text{ Дж} = -130 \text{ кДж}$$

Эта реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), протекает с уменьшением объема ($\Delta V < 0$). Следовательно, возможность реакции

[1] Напоминаем, что значение ΔH° приведено в килоджоулях, а значение S° — в джоулях на кельвин.

определяется действием энтальпийного фактора ($\Delta H^\circ = -178 \cdot 10^3$ Дж). Этот фактор перекрывает противодействие энтропийного фактора ($T\Delta S = 48 \cdot 10^3$ Дж). (По абсолютному значению $|\Delta H| > |T\Delta S|$).

Наоборот, разложение карбоната кальция на оксиды

$$CaCO_{3\,(к)} = CaO_{(г)} + CO_{2\,(г)}, \quad \Delta H^\circ = +178 \text{ кДж}, \quad \Delta S^\circ = +161 \text{ Дж/К}$$

протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и с увеличением объема ($\Delta V > 0$). Изменение энергии Гиббса при 25 °C составляет

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad \Delta G^\circ_{298} = 178 \cdot 10^3 \text{ Дж} - 298 \text{ К } (161 \text{ Дж/К}) = +130 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 130 \text{ кДж}$$

Величина ΔG° положительная. Следовательно, при 25 °C реакция разложения $CaCO_3$ протекать не должна. Действительно, мы не замечаем, чтобы при комнатной температуре мел превращался в оксид кальция.

Очевидно, значение ΔG° будет отрицательным, если процесс будет протекать при высокой температуре. Тогда действие энтропийного фактора перекрывает противодействие энтальпийного фактора, т. е. $|T\Delta S| > |\Delta H|$.

Выясним, при какой температуре реакция разложения $CaCO_3$ может протекать самопроизвольно, т. е. $\Delta G^\circ < 0$:

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0, \text{ или } T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ. \text{ Тогда } T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ},$$

$$T > \frac{178 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{161 \text{ Дж/К}}, \quad T > 1105 \text{ К}$$

Термическое разложение $CaCO_3$ в стандартных условиях может протекать при температуре выше 1105 К (832 °C).

? 1. Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — определяет возможность процессов: а) полного сгорания 1 моль водорода; б) растворения 1 моль кристаллического хлорида аммония? Являются ли эти процессы обратимыми? Если да, то каковы условия осуществления обратного процесса?

2. Один из способов получения кислорода в лаборатории основан на термическом разложении оксохлората (V) калия (бертолетовой соли):

$$2KClO_{3\,(к)} = 2KCl_{(к)} + 3O_{2\,(г)}$$

Объясните, почему этот процесс необратим. При ответе используйте значения ΔH°, ΔS°, ΔG°.

3. Обоснуйте утверждение, что если энтальпия системы возрастает, а ее энтропия уменьшается, то процесс неосуществим. Можно ли получить бертолетову соль непосредственным взаимодействием $KCl_{(к)}$ и $O_{2\,(г)}$?

4. Сажа — важный пигмент для изготовления черной краски, сапожного крема, копировальной бумаги и пр. Ее получают из природного газа. Предложите энергетически наиболее целесообразный метод получения сажи из метана.

5. Каковы условия необратимости (одностороннего протекания) процесса? Обоснуйте необратимость реакции окисления аммиака кислородом, осуществляемой в производстве азотной кислоты.

6. Получение железа в металлургии основано на реакции

$$Fe_2O_{3\,(к)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(к)} + 3CO_{2\,(г)}$$

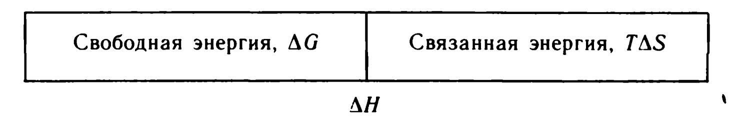
Каков вклад энтальпийного и энтропийного факторов в осуществление этого процесса? При какой температуре этот процесс становится самопроизвольным ($\Delta G < 0$)?

7. Как взаимосвязаны ΔH, ΔS, T, когда система находится в состоянии равновесия ($\Delta G = 0$)? Какова зависимость температуры T от ΔH и ΔS в условиях равновесия?

8. Как вы думаете, почему выделяемая при химической реакции теплота ΔH не может полностью использоваться для совершения работы?

Напомним, что

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ или } \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$



Свободная энергия, ΔG	Связанная энергия, $T\Delta S$

ΔH

Почему энергию Гиббса называют еще свободной энергией Гиббса, а произведение $T\Delta S$ — связанной энергией?

§ 39. Энергия Гиббса образования вещества

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции в стандартных условиях можно вычислять, используя *стандартные молярные энергии Гиббса* образования веществ.

Стандартной молярной энергией Гиббса образования вещества называют изменение энергии Гиббса при образовании одного моля вещества из простых веществ в стандартных условиях.

Подобно энтальпии образования энергия Гиббса образования простого вещества в стандартном состоянии равна нулю. Стандартную молярную энергию Гиббса образования обозначают $\Delta G^\circ_{обр\ 298}$. Значения $\Delta G^\circ_{обр}$ приведены в приложении

Вычислим стандартное изменение энергии Гиббса полного сгорания 1 моль метана в стандартных условиях:

$$CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(г)}$$

Согласно закону Гесса,

$$\Delta G^\circ_{х.р} = [\Delta G^\circ_{обр}(CO_2) + 2\Delta G^\circ_{обр}(H_2O)] - [\Delta G^\circ_{обр}(CH_4) + 2\Delta G^\circ_{обр}(O_2)]$$

Стандартные молярные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов реакции составляют (см. приложение, табл. 1):

	$CH_{4\,(г)}$	$O_{2\,(г)}$	$CO_{2\,(г)}$	$H_2O_{(г)}$
$\Delta G^\circ_{обр}$, кДж/моль	−51	0	−394	−229

Тогда

$\Delta G^\circ_{х. р} = [1$ моль $(-394$ кДж/моль$) +$
$+2$ моль $(-229$ кДж/моль$)] - [1$ моль $(-51$ кДж/моль$) +$
$+2$ моль $(0)] = -80{,}1$ кДж

Поскольку $\Delta G^\circ_{х. р} < 0$, горение метана — процесс самопроизвольный.

1. Вычислите ΔG° ниже следующих процессов. Будут ли они самопроизвольными в стандартных условиях?

а) $2KClO_{3\,(к)} = 2KCl_{(к)} + 3O_{2\,(г)}$

б) $C_{графит} + {}^1/_2O_{2(г)} = CO_{(г)}$

в) $Fe_2O_{3\,(к)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(к)} + 3CO_{2\,(г)}$

г) $CuO_{(к)} + H_{2\,(г)} = Cu_{(к)} + H_2O_{(г)}$

д) $C_2H_{4\,(г)} + H_2O_{(ж)} = C_2H_5OH_{(ж)}$

Какое практическое значение имеют эти реакции?

2. Какая из реакций сжигания аммиака термодинамически наиболее вероятна?

а) $4NH_{3\,(г)} + 5O_{2\,(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$

б) $4NH_{3\,(г)} + 3O_{2\,(г)} = 2N_{2\,(г)} + 6H_2O_{(г)}$

Как достигают получения желаемого продукта окисления аммиака в производстве азотной кислоты?

3. Прокомментируйте следующие утверждения:

а) изменение свободной энергии Гиббса является мерой самопроизвольного процесса;

б) свободная энергия Гиббса образования химического соединения является мерой устойчивости этого соединения.

§ 40. Влияние температуры на направление химической реакции

Согласно уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

на значение ΔG большое влияние оказывает температура. Влияние определяется знаком и величиной ΔS. Зависимость $\Delta G^\circ_{обр}$ веществ от температуры показана в графическом виде на рисунке 64.

Реакция окисления углерода до оксида углерода (II)

$$C_{графит} + O_{2\,(г)} = 2CO_{(г)},\ \Delta S > 0$$

протекает с увеличением объема, т. е. с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Поскольку ΔS — величина положительная, повышение температуры приводит к увеличению отрицательного значения $\Delta G_{обр}$. (Прямая на графике идет вниз.) Следовательно, высокотемпературный режим благоприятствует процессу окисления графита.

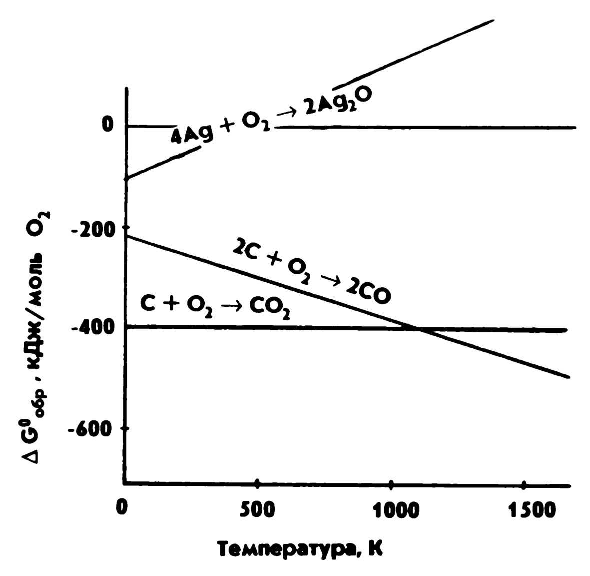


Рис. 64. Зависимость стандартной молярной энергии Гиббса образования оксида серебра (I), оксида углерода (II), оксида углерода (IV) от температуры. (Значения $\Delta G^\circ_{обр}$ оксидов даны в расчете на 1 моль O_2.)

Наоборот, реакция окисления серебра

$$4Ag_{(к)} + O_{2\,(г)} = 2Ag_2O_{(к)}, \quad \Delta S < 0$$

протекает с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). С повышением температуры уменьшается отрицательное значение $\Delta G^\circ_{обр}$. (Прямая на графике идет вверх.) При соответствующей температуре $\Delta G^\circ_{обр}$ приобретает положительное значение. Тогда реакция протекает в обратном направлении. Как видно из рисунка 64, изменение знака $\Delta G^\circ_{обр}$ этой системы достигается при 450 К. Выше этой температуры протекает реакция разложения оксида:

$$2Ag_2O_{(к)} = 4Ag_{(к)} + O_{2\,(г)}, \quad \Delta S > 0$$

Таким образом, при низкотемпературном режиме (до 450 К) серебро окисляется кислородом, а при высокотемпературном режиме (выше 450 К) оксид серебра распадается с выделением кислорода и образованием металла.

Для реакции окисления углерода до оксида углерода (IV)

$$C_{графит} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)}, \quad \Delta S \cong 0$$

зависимость $\Delta G = f(T)$ (рис. 64) выражается прямой, параллельной оси абсцисс. Значение $\Delta G^\circ_{обр}$ от температуры практически не зависит, так как энтропия системы почти не изменяется.

1. Как влияет повышение температуры на значение $\Delta G^\circ_{обр}$, если: а) $\Delta S > 0$; б) $\Delta S < 0$? Изобразите эти закономерности графически в координатах $\Delta G - T$. В каком случае линия $\Delta G = f(T)$ направлена на графике: а) вверх; б) вниз?

2. Постройте график зависимости $\Delta G^\circ_{обр}$ оксида кальция

$$2Ca_{(к)} + O_{2\,(г)} = 2CaO_{(к)}$$

от температуры по следующим данным (в расчете на 1 моль O_2):

T, К	298	500	1000	1500
$\Delta G^{\circ}_{обр}$, кДж/моль	−604	−583	−533	−468

3. Постройте график зависимости $\Delta G^{\circ}_{обр}$ оксида железа (II)

$$2Fe_{(к)} + O_{2\,(г)} = 2FeO_{(к)}$$

от температуры по следующим данным (в расчете на 1 моль O_2):

T, К	298	500	1000	1500
$\Delta G^{\circ}_{обр}$, кДж/моль	−246	−231	−198	−177

4. Какой из металлов — кальций или железо — более активен при окислении кислородом? В обоснование ответа используйте данные предыдущих упражнений.

5. Проанализируйте графики на рисунке 64: а) Почему при повышении температуры значение энергии Гиббса образования оксида углерода (II) становится все более отрицательным, а оксида серебра (I), наоборот, становится все менее отрицательным? б) Почему при взаимодействии графита с кислородом при температуре ниже 1000 К более вероятно образование CO_2, а выше 1000 К — образование CO?

§ 41. Использование графиков зависимости $\Delta G_{обр}$ от температуры для решения практических задач

На рисунке 65 в графическом виде показана зависимость от температуры стандартной молярной энергии Гиббса образования ряда оксидов.

Пользуясь этой диаграммой, можно наглядно сравнивать восстановительную активность простых веществ, анализировать влияние температуры на восстановительную активность простых веществ, сравнивать устойчивость оксидов, анализировать влияние температуры на устойчивость оксидов, предсказывать направление окислительно-восстановительных реакций между простым веществом одного элемента и оксидом другого элемента.

Пример 1. а) По данным рисунка 65 расположите оксиды в ряд по увеличению их устойчивости при температуре 298 К.

Оксид тем устойчивее, чем отрицательнее значение его энергии Гиббса образования. Согласно положению на диаграмме линий $\Delta G_{обр} = f(T)$ при 298 К, наиболее устойчив оксид алюминия Al_2O_3, наименее устойчив оксид серебра (I) Ag_2O. Устойчивость оксидов при 298 К возрастает в следующей последовательности:

$$Ag_2O < CuO < CO < Fe_2O_3 < SiO_2 < Al_2O_3$$

б) Расположите металлы и углерод в ряд по увеличению их активности взаимодействия с кислородом.

Наиболее активен алюминий, наименее активно серебро

$$Ag < Cu < C < Fe < Si < Al$$

Пример 2. а) Расположите оксиды (см. рис. 65) в ряд по увеличению их устойчивости при 1000 К.

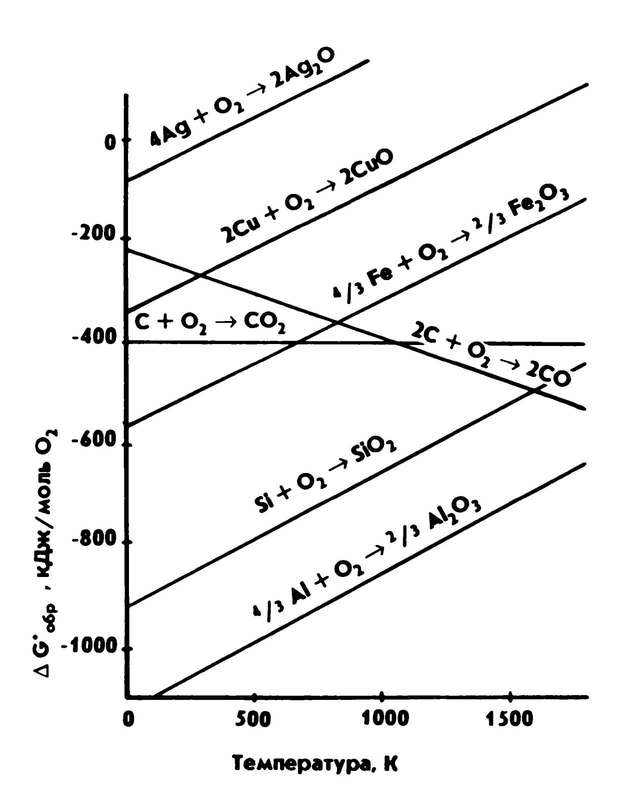


Рис. 65. Зависимость стандартной молярной энергии Гиббса образования ряда оксидов от температуры. Чем выше поднимается линия $\Delta G^\circ_{обр}=f(T)$ (чем менее отрицательное значение $\Delta G^\circ_{обр}$), тем меньше устойчивость оксида.

При температуре 1000 К ряд термической устойчивости оксидов несколько иной, чем при 298 К. При 1000 К оксид железа (III) Fe_2O_3 менее устойчив, чем оксид углерода (IV) CO_2 и оксид углерода (II) CO. При 1000 К оксид углерода (II) CO становится более устойчивым, чем оксид углерода (IV) CO_2:

$$CuO < Fe_2O_3 < CO_2 < CO < Al_2O_3$$

б) Расположите простые вещества (см. рис. 65) в ряд по увеличению их химической активности при 1000 К.

При 1000 К простые вещества по увеличению химической активности располагаются в ряд

$$Cu < Fe < C < Si < Al$$

Как видим, чем устойчивее оксид, тем активнее окисляются металлы. Химическая активность простого вещества тем выше, чем устойчивее его оксид.

Задание 1. Сравните ряды термической устойчивости оксидов (см. рис. 65) при температуре: а) 300 К; б) 500 К; в) 1000 К; г) 1500 К; д) 2000 К. Как вы думаете, в чем причина изменения последовательности расположения оксидов в ряду термической устойчивости при повышении температуры?

Задание 2. Составьте и сравните ряды активности металлов и углерода (см. рис. 65) при температуре: а) 298 К; б) 500 К; в) 1000 К; г) 1500 К; д) 2000 К.

Задание 3. Кремний технической чистоты (95—98%) получают в электропечах восстановлением диоксида кремния SiO_2 коксом (технический углерод). Составьте уравнение реакции и обсудите ее принципиальную возможность. Укажите приблизительную температуру, выше которой возможен этот процесс (см. рис. 65). В каких условиях кремний восстанавливает оксиды углерода?

Задание 4. По рисунку 65 предположите, выше какой температуры становится возможным термическое разложение оксида железа (III) на металл и кислород. а) Целесообразно ли экономически получать железо термическим разложением его оксидов? б) На каких реакциях основан доменный способ получения железа из его оксидов?

Задание 5. Какое практическое значение имеет изучение зависимости энергии Гиббса образования веществ от температуры?

Пример 3. Вычислите $\Delta G^\circ_{обр}$ оксида меди (II) при температуре 500 К.

Оксид меди (II) образуется в результате реакции

$$Cu_{(к)} + 1/2\ O_{2\,(г)} = CuO_{(к)}$$

Выпишем из таблицы 1 приложения значения $\Delta H^\circ_{обр}$, $\Delta G^\circ_{обр}$, S° для меди, кислорода, оксида меди (II) при 298 К:

	$\Delta H^\circ_{обр}$, Дж/моль	$\Delta G^\circ_{обр}$, Дж/моль	S° Дж/(К·моль)
$O_{2\,(г)}$	0	0	205
$Cu_{(к)}$	0	0	33
$CuO_{(к)}$	$-162\cdot10^3$	$-130\cdot10^3$	43

Вычислим ΔS°_{298}:

$$\Delta S^\circ_{298} = 205 - (33 + 43) = 129\ Дж/К$$

Ради простоты при расчетах мы не будем учитывать влияние температуры на значения энтальпии образования и энтропии вещества.

Тогда при $T = 500$ К

$$\Delta G^\circ_{500} = \Delta H^\circ_{298} - 500 \cdot \Delta S^\circ_{298}$$

Подставим в это уравнение значения ΔH°_{298} и ΔS°_{298}:

$$\Delta G^\circ_{500} = -162\cdot10^3 - 500\,(-129) = -162\cdot10^3 + 64{,}5\cdot10^3 = \\ = 97\,500\ Дж = -97{,}5\ кДж$$

Энергия Гиббса образования CuO при 500 К равна $-97{,}5$ кДж/моль. При расчете на 1 моль O_2 $\Delta G^\circ_{обр}$ составляет $97{,}5\cdot2 = -195{,}0$ кДж/моль.

Задание 6. Вычислите $\Delta G^\circ_{обр}$ оксида меди (II) при температуре 1000 К.

Задание 7. Зависимость $\Delta G^\circ_{обр}$ $CuO_{(к)}$ от температуры характеризуется следующими цифрами:

T, К	298	500	1000	1500	2000
$\Delta G^\circ_{обр}$, кДж/моль	-130	-97	-33	$+31$	—

Постройте график $\Delta G^\circ_{обр}=f(T)$ в координатах $\Delta G - T$. Выше какой температуры оксид меди (II) не существует?

Задание 8. Термит — порошкообразная смесь алюминия и оксида менее активного металла (железа, марганца и др.). При нагревании этой смеси (при 1000 °С) начинается окислительно-восстановительная реакция. При этом выделяется очень большое количество теплоты. Температура достигает 2400 °С.

Термит используют для сварки рельсов, проводов, как снаряжение зажигательных бомб.

1. а) Составьте уравнение реакции алюминия с оксидом железа (II, III) (Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$).

б) Вычислите тепловой эффект этой реакции, используя значения $\Delta H^\circ_{обр}$ оксидов Fe_3O_4 и Al_2O_3 (см. приложение, табл. 1).

2. а) Составьте уравнение реакции, происходящей в термите — смеси порошкообразных алюминия и оксида марганца (II, III) Mn_3O_4.

б) Вычислите тепловой эффект этой реакции.

§ 42. Второй закон термодинамики

1. Как формулируется второй закон термодинамики (см. учебник физики)?
2. Почему все природные процессы самопроизвольно протекают только в одном направлении, т. е. они необратимы?

Одна из формулировок второго закона термодинамики гласит: *Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы.*

Изолированной системой называется система, которая не обменивается со своим окружением ни веществом, ни энергией. Примером такой системы является Вселенная.

Рассмотрим, как изменяется энтропия Вселенной при полном сгорании 1 моль метана в стандартных условиях:

$$CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(г)},\ \Delta H^\circ = -802{,}2\ кДж,$$
$$\Delta S^\circ = -105{,}1\ Дж/К$$

Выделяющаяся при горении теплота ΔH° рассеивается в окружающую среду. Это приводит к возрастанию в ней энергетического беспорядка, т. е. возрастанию ее энтропии.

Таким образом, изменение энтропии Вселенной складывается из изменения энтропии при химической реакции и изменения энтропии за счет рассеивания теплоты в окружающую среду:

$$\Delta S = \Delta S_{реакц} + \Delta S_{окруж}$$

Значение $\Delta S^\circ_{окруж}$ можно вычислить исходя из соотношения

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ_{окруж}, \quad \Delta S^\circ_{окруж} = \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

Для рассматриваемого случая

$$\Delta S^\circ_{окруж} = \frac{802{,}2 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{298 \text{ К}} = 2691{,}9 \text{ Дж/К}$$

При полном сгорании 1 моль метана рост энтропии Вселенной составляет

$$\Delta S^\circ = -105{,}1 \text{ Дж/К} + 2691{,}9 \text{ Дж/К} = 2586{,}8 \text{ Дж/К}$$

Таким образом, несмотря на то что сама химическая реакция сопровождается уменьшением энтропии, но за счет ее экзотермичности энтропия Вселенной возрастает. Это согласуется с одной из формулировок второго закона термодинамики:

Любой самопроизвольный процесс сопровождается ростом энтропии.

Напомним, что, когда $\Delta G < 0$, процесс способен протекать самопроизвольно. Итак, свободная энергия Гиббса Вселенной стремится к минимуму, а ее энтропия, наоборот, стремится к максимуму.

?

1. Вычислите, на какую величину возрастает энтропия Вселенной при полном сгорании 1 моль водорода.

2. На какую величину возрастает энтропия Вселенной при получении 11 200 т железа восстанавлением оксида железа (III) оксидом углерода (II) в стандартных условиях?

Для ответа на этот вопрос воспользуйтесь следующей последовательностью: 1) составьте уравнение реакции оксида железа (III) с оксидом углерода (II); 2) вычислите изменение стандартной энтальпии (ΔH°) при получении 11 200 т железа; 3) вычислите изменение энтропии ($\Delta S^\circ_{сист}$) при получении 11 200 т железа; 4) вычислите изменение энтропии окружающей среды ($\Delta S^\circ_{окруж}$) при прохождении рассматриваемого процесса, 5) рассчитайте полное изменение энтропии ($\Delta S^\circ_{полн}$).

3. При образовании 1 моль водорода из атомов энтальпия системы уменьшается, уменьшается и энтропия системы:

$$H_{(г)} + H_{(г)} = H_{2\,(г)}, \quad \Delta H^\circ = -43\,500 \text{ Дж}, \quad \Delta S^\circ = -98{,}7 \text{ Дж/К}$$

а) Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — определяет образование молекул водорода из атомов?

б) Является ли эта реакция обратимой? Ответ обоснуйте.

в) На какую величину возрастает энтропия Вселенной при этом процессе?

4. Объясните, почему протекание обратимой химической реакции приводит к необратимому росту энтропии Вселенной.

5. Обоснуйте справедливость следующей формулировки второго закона термодинамики: *невозможна самопроизвольная передача теплоты от более холодного к более горячему телу.*

После изучения темы «Химический процесс» вы должны уметь:

объяснять смысл основных понятий химической термодинамики: а) энтальпия; б) энтропия; в) энергия Гиббса;

формулировать и объяснять сущность первого закона термодинамики;

предсказывать принципиальную возможность самопроизвольного процесса;

формулировать и объяснять сущность второго закона термодинамики;

по уравнению реакции предсказывать характер (знак) изменения энтропии системы в процессе химической реакции;

объяснять зависимость энтропийного фактора от температуры;

вычислять изменение стандартной энтропии по известным значениям энтропии веществ при стандартных условиях;

вычислять изменение энтальпии процесса по значениям стандартной энтальпии образования веществ;

формулировать взаимозависимость энергии Гиббса, энтальпии, энтропии процесса;

вычислять изменение энергии Гиббса процесса по значениям стандартной энергии Гиббса образования веществ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

...Под... равновесием мы понимаем состояние, в котором свойства системы, определенные экспериментально, не претерпевают дальнейшего изменения даже по истечении... времени. Однако это не значит, что отдельные частицы остаются неизменными.

Г. Н. Льюис, М. Рендэлл

Все-таки странно, что существует слово для обозначения того, чего, строго говоря, не существует в природе,— именно покоя.

М. Борн

1. Как вы понимаете химическое равновесие? **2.** Как характеризуют это состояние термодинамически? **3.** Приведите примеры равновесных процессов. **4.** Какое практическое значение имеет изучение химического равновесия?

§ 43. Состояние химического равновесия

Большинство химических реакций обратимо, т. е. протекает одновременно в противоположных направлениях. Рассмотрим обратимую реакцию:

$$2H_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)},\ \Delta H < 0,\ \Delta S < 0$$

Протекание реакции в прямом направлении сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). Следовательно, движущая сила этого процесса — энтальпийный фактор. Протекание реакции в обратном направлении сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$). Движущей силой этого процесса является энтропийный фактор ($T\Delta S$).

Когда действие этих двух противоположно действующих факторов уравновешивается

$$\Delta H = T\Delta S,$$

наступает химическое равновесие. При химическом равновесии протекают и прямая и обратная реакции, т. е. состояние химического равновесия является динамическим. При этом скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

После наступления равновесия концентрации веществ (исходных и продуктов) при данных условиях остаются неизменными. Эти концентрации называются *равновесными*. Постоянство равновесных концентраций позволяет оценить состояние химического

равновесия с помощью константы равновесия. Для реакции вида

$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$$

в состоянии равновесия выполняется следующее соотношение:

$$K = \frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$$

В этом выражении K означает константу равновесия; [A], [B], [D], [E] — равновесные концентрации веществ A, B, D, E; a, b, d, e — показатели степени, численно равные коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции.

Значение константы равновесия находят путем расчета или на основании экспериментальных данных. По значению константы равновесия можно судить о направлении и глубине протекания процесса. Сравним константы равновесия двух реакций (при 700 K):

$$H_{2(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2HCl_{(г)} \qquad H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightleftharpoons 2HI_{(г)}$$

$$K_{700} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]} = 2{,}3 \cdot 10^8 \qquad K_{700} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 50{,}1$$

Очевидно, глубина протекания реакции водорода и хлора значительнее, чем реакции водорода и иода.

? 1. Почему химическое равновесие является динамическим?

2. Составьте выражение константы равновесия следующих реакций:

$$CuO_{(к)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons Cu_{(к)} + H_2O_{(г)}$$

$$CO_{(г)} + H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons H_{2(г)} + CO_{2(г)}$$

Решение. CuO и Cu — твердые вещества, а $H_2O_{(ж)}$ — жидкость. Поэтому их концентрации в выражение K не включаются:

$$K = \frac{[H_2O]}{[H_2]} \qquad K = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO]}$$

3. Составьте выражение константы равновесия следующих реакций:

$$NiO_{(к)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons Ni_{(к)} + H_2O_{(г)}$$

$$PbO_{(к)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons Pb_{(к)} + CO_{2(г)}$$

$$3H_{2(г)} + N_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$$

$$CaO_{(к)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons CaCO_{3(к)}$$

4. Составьте выражение константы равновесия и вычислите ее значение для реакции

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)},$$

если равновесные концентрации равны $[SO_2] = 0{,}12$ моль/л, $[O_2] = 0{,}06$ моль/л, $[SO_3] = 0{,}04$ моль/л.

5. Сравните значения константы равновесия реакций синтеза HI и HCl, приведенные в тексте параграфа. Какой из галогенов хлор или иод — в реакции с водородом химически более активен?

6. Как вы понимаете приведенные выше слова лауреата Нобелевской премии Макса Борна?

§ 44. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Сформулируйте принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье). Какое практическое значение имеет этот принцип?

Напомним одну из формулировок принципа подвижного равновесия, принципа Ле Шателье:

Если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

Согласно этому принципу, при нагревании равновесие смещается в сторону эндотермического процесса; при повышении давления — в сторону процесса, идущего с уменьшением объема.

? 1. Укажите направление смещения равновесия в следующих реакциях при изменении: а) температуры; б) давления. (В случае затруднений с ответом вычислите и определите знаки ΔH, ΔS по данным таблиц приложения.)

$$3H_{2\,(г)} + N_{2\,(г)} = 2NH_{3\,(г)}$$
$$SO_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = SO_{3\,(г)}$$
$$CaCO_{3\,(к)} = CaO_{(к)} + CO_{2\,(г)}$$
$$NO_{(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = NO_{2\,(г)}$$
$$CO_{2\,(г)} + C_{(к)} = 2CO_{(г)}$$
$$C_{(т)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)}$$
$$CO_{(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)}$$
$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{(ж)}$$
$$SO_{3\,(г)} + H_2O_{(ж)} = H_2SO_{4\,(р)}$$
$$CaCO_{3\,(к)} + 2HCl_{(р)} = CaCl_{2\,(р)} + CO_{2\,(г)} + H_2O_{(ж)}$$
$$4NH_{3\,(г)} + 5O_{2\,(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$$
$$3NO_{2\,(г)} + H_2O_{(ж)} = 2HNO_{3\,(р)} + NO_{(г)}$$

2. Равновесие системы

$$CO_{2\,(г)} + C_{графит} \rightleftarrows 2CO_{(г)}$$

ниже 400 °C смещено в сторону образования CO_2, выше 1000 °C — в сторону образования CO (рис. 66). а) Объясните эту закономерность. б) Почему на стенках дымоходов, через которые проходят продукты сгорания углеродсодержащего топлива, осаждается сажа?

3. По рисунку 67 определите, какова степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) при 400, 500, 600 и 1000 °C. Как изменение температуры —

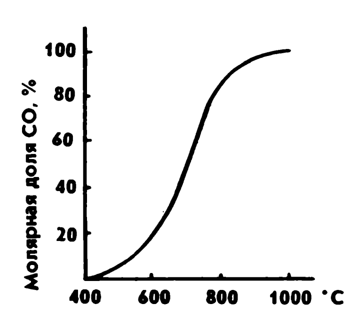


Рис. 66. Влияние температуры на состояние равновесия: $CO_{2(г)} + C_{(к)} \rightleftarrows 2CO_{(г)}$.

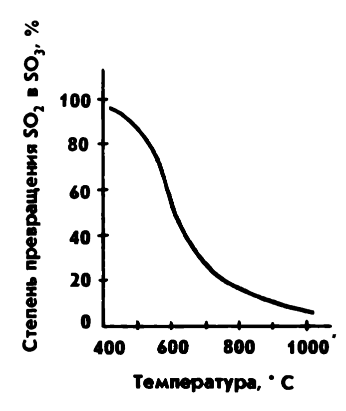


Рис. 67. Степень равновесного превращения SO_2 в SO_3 (состав исходной смеси: 7% SO_2, 11% O_2, 82% N_2).

нагревание и охлаждение — влияет на степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) (выход продукта) и чем это обусловлено?

4. Как влияет на состояние химического равновесия изменение давления в системах?

$$2H_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightleftarrows 2H_2O_{(г)}$$

$$3H_{2\,(г)} + N_{2\,(г)} \rightleftarrows 2NH_{3\,(г)}$$

5. Обоснуйте утверждение, что растворение — частный случай равновесного процесса. Как влияет температура на растворение в воде: а) благородного газа; б) соли?

6. Водяной газ получают при пропускании водяного пара через раскаленный кокс при 800 °C (1073 K):

$$C_{(т)} + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_{(г)} + H_{2\,(г)}$$

Составьте выражение константы равновесия K_{1073} и вычислите ее значение, если равновесные концентрации равны: $[CO] = 5{,}66 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[H_2] = 5{,}66 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[H_2O] = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

7. Как влияет повышение температуры на смещение состояния равновесия в системе

$$CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_{2\,(г)} + H_{2\,(г)};\ \Delta H^\circ_{298} = -51 \text{ кДж},$$

если константа равновесия имеет следующие значения:

$$\text{при } 300\,°C \quad K_{573} = 24{,}1; \quad \text{при } 600\,°C \quad K_{873} = 2{,}7?$$

Какой режим — низко- или высокотемпературный — следует предусмотреть при разработке технологического режима производства водорода восстановлением водяных паров оксидом углерода (II)? Как это согласуется с принципом Ле Шателье?

8. Объясните следующие экспериментальные данные:

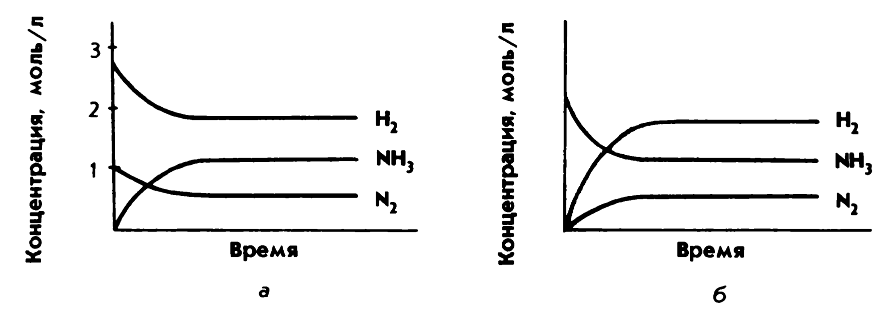


Рис. 68. Изменение концентрации реагентов в процессе достижения химического равновесия: а) в исходной смеси молярное отношение $[H_2] : [N_2]$ равно 3 : 1; б) исходная смесь состоит только из NH_3.

а) В закрытом сосуде со смесью 1 моль N_2 и 3 моль H_2 при температуре 300 °С и давлении 300 кПа по прошествии некоторого времени было обнаружено 0,3 моль N_2, 0,9 моль H_2 и 1,4 моль NH_3 (рис. 68). Это количество веществ во времени не изменяется. Составьте уравнение реакции в расчете на 2 моль NH_3. Вычислите константу равновесия рассматриваемого процесса.

б) Во втором опыте в тот же сосуд ввели 2 моль NH_3 и создали такие же условия, как и в первом опыте. По прошествии некоторого времени в сосуде обнаружены те же вещества и в том же молярном соотношении (рис. 68, *б*), как и в первом опыте (рис. 68, *а*). О чем свидетельствуют результаты этих опытов?

Лабораторное занятие 3
Химическое равновесие. Смещение химического равновесия

Опыт 1. **Влияние температуры на состояние равновесия.** В пробирку с газоотводной трубкой внесите щепотку хлорида аммония NH_4Cl. Пробирку осторожно нагрейте. Наблюдайте исчезновение соли на дне пробирки и появление белого осадка на холодных стенках пробирки и газоотводной трубки. Дайте объяснение. Как влияет энтальпийный и энтропийный фактор на направление химической реакции?

Опыт 2. **Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия.** Смешайте в химическом стаканчике по 10 мл разбавленных растворов хлорида железа (III) $FeCl_3$ и роданида аммония NH_4CNS. Составьте уравнение реакции.

Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. Одну из пробирок оставьте для сравнения, а к двум другим прибавьте соответственно по 2—3 капли концентрированных растворов хлорида железа (III) и хлорида аммония. В третью пробирку добавьте кристаллический хлорид аммония. Объясните наблюдаемое изменение интенсивности окраски.

§ 45. Константа ионизации веществ в растворе

1. Составьте уравнение образования иона оксония OH_3^+ взаимодействием иона H^+ и молекулы H_2O. а) Как называется механизм подобного взаимодействия? б) Какова пространственная конфигурация иона OH_3^+? Если вы затрудняетесь с ответом, повторите § 16. 2. Как вы думаете, почему в растворителях, имеющих неполярные молекулы, большинство электролитов на ионы не распадается? К таким растворителям, например, относятся тетрахлорид углерода CCl_4, циклогексан C_6H_{12}, бензол C_6H_6.

Распад вещества на ионы — процесс обратимый. Поэтому его можно охарактеризовать с помощью константы равновесия.

В этом случае константа равновесия характеризует ионизацию вещества в растворе, поэтому ее называют *константой ионизации*. Очевидно, чем больше константа ионизации, тем более ионизировано соединение.

Кислоты. Составим выражение константы ионизации азотистой кислоты:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons OH_3^+ + NO_2^-$$

$$K = \frac{[OH_3^+][NO_2^-]}{[HNO_2][H_2O]}$$

В разбавленных растворах концентрация воды H_2O — величина практически постоянная. Поэтому произведение $K[H_2O]$ также величина постоянная; $K[H_2O] = K_a$; K_a — это константа ионизации кислоты:

$$K_a = \frac{[OH_3^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

или

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$$

(Индекс *a* происходит от английского слова *acid* — кислота.)

Очевидно, чем сильнее кислота, тем ее константа ионизации больше. Многоосновные кислоты ионизируются ступенчато, и каждая ступень ионизации характеризуется своим значением константы ионизации. Для фосфорной кислоты H_3PO_4 имеются три ступени ионизации и три значения константы ионизации:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}25 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

$$K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$$

Для неорганических кислородсодержащих кислот первая, вторая и третья константы ионизации находятся в соотношении $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$. Первый ион водорода отрывается от молекулы кислоты легче, а последующие все труднее, так как возрастает отрицательный заряд кислотного остатка.

Сила кислородсодержащих кислот зависит от строения их молекул. Формулу кислородсодержащих кислот в общем виде можно записать: $ЭO_m(OH)_n$, имея в виду, что в их молекулах имеются связи Э—О—Н и Э=О. Как показывают исследования, сила кислот не зависит от их основности — числа ОН-групп (числа n). Но сила кислот существенно зависит от числа не связанных в ОН-группы атомов кислорода (т. е. числа m). По первой ступени ионизации кислоты типа $Э(OH)_n$ относятся к очень слабым, типа $ЭO(OH)_n$ — к слабым, типа $ЭO_2(OH)_n$ — к сильным, типа $ЭO_3(OH)_n$ — к очень сильным (см. табл. 7).

Резкое возрастание силы кислот с увеличением m можно объяснить оттягиванием электронной плотности от связи О—Н на связь Э=О. Это приводит к снижению прочности связи О—Н, облегчению ее разрыва с отщеплением иона H^+.

Основания (основные гидроксиды) — кристаллические вещества. В представлении ионной модели их сила зависит от заряда иона металла, т. е. эффективности электростатического взаимодействия гидроксид-ионов с ионами металла. Силу оснований характеризует константа основности K_b (индекс b происходит от английского слова *base* — основание):

NaOH	$Ca(OH)_2$	$Al(OH)_3$
$K_{b_1} = 5{,}9$	$K_{b_2} = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$	$K_{b_3} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$

Из сравнения приведенных констант ионизации видно, что с увеличением заряда иона металла сила оснований резко уменьшается.

Отметим еще одну закономерность гидроксидов. С увеличением степени окисления элемента в ряду его гидроксидов основные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются, например:

$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$
основание средней силы	основание слабое	амфотерное соединение	кислота сильная	кислота очень сильная

? 1. Почему в растворе фосфорной кислоты ионы PO_4^{3-} практически отсутствуют?

2. Из таблицы 7 выпишите формулы кислородсодержащих кислот хлора и их константы ионизации. а) Как влияет степень окисления хлора на силу его кислот? б) Чем это объясняется?

Таблица 7. **Классификация кислородсодержащих кислот по силе (по первой ступени ионизации)**

Тип кислоты	Кислота	K_a	$pK_a = -\lg[H^+]$	Сила кислоты
$Э(OH)_n$	$HClO$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,5	Очень слабые
	H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$	9,24	
	H_4SiO_4	$2 \cdot 10^{-10}$	9,7	
	H_6TeO_6	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,7	
$ЭO(OH)_n$	$HClO_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,97	Слабые
	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4	
	H_2CO_3	$1{,}32 \cdot 10^{-4}$	3,88	
	H_2SO_3	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	1,87	
	H_3PO_4	$7{,}25 \cdot 10^{-3}$	2,12	
	H_5IO_6	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,57	
$ЭO_2(OH)_n$	HNO_3	$4{,}36 \cdot 10$	—1,64	Сильные
	$HClO_3$	—	1	
	H_2MnO_4	10^{-1}	1	
	H_2SO_4	$1 \cdot 10^3$	—3	
$ЭO_3(OH)_n$	$HClO_4$	$2 \cdot 10^2$	—10	Очень сильные
	$HMnO_4$	—	—2,3	

3. Объясните характер изменения силы кислот в ряду H_4SiO_4—H_3PO_4—H_2SO_4—$HClO_4$. В подтверждение правильности ответа приведите константы ионизации этих кислот по первой ступени.

4. По данным таблицы 7 сравните и объясните различие силы кислот: а) серной и сернистой; б) азотной и азотистой.

5. Составьте выражение константы ионизации угольной кислоты по первой и второй ступени. По какой ступени ионизации равновесие в большей степени смещено в сторону исходного реагента? Чем это объясняется?

6. Как изменяется сила щелочей с увеличением атомного номера элементов I группы? Ответ обоснуйте.

Лабораторное занятие 4
Ионизация кислот и оснований в растворе

Опыт 1. **Сравнение силы кислот.** Налейте в два сухих стакана 0,1 *М* растворы соляной и уксусной кислот. Пользуясь прибором для измерения электрической проводимости раствора (рис. 69), сравните электрическую проводимость этих кислот. Для этого в стакан емкостью 100 мл налейте 50 мл исследуемого раствора и опустите угольные электроды на одинаковую глубину. (Перед опусканием электродов в раствор их нужно промыть в дистиллированной воде.) После включения тока проверьте показания амперметра. Запишите показания амперметра. Какая из взя-

тых кислот сильнее? Проверьте свой вывод, сравнив их константы ионизации[1]. Чем объясняется различие в силе этих кислот?

Опыт 2. **Сравнение силы оснований.** Пользуясь прибором, показанным на рисунке 69, проверьте электрическую проводимость 1 *М* растворов гидроксида натрия и аммиака. Объясните наблюдаемое. Чем объясняется различие в силе этих оснований? Проверьте свой вывод, сравнив константы ионизации гидроксида натрия и гидроксида аммония.

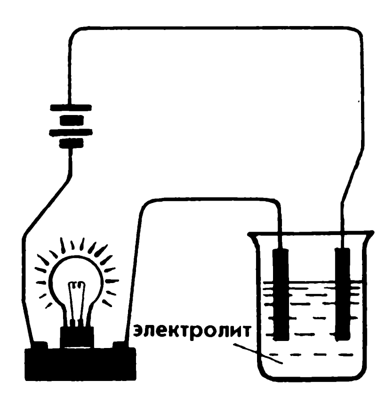


Рис. 69. Прибор для испытания электрической проводимости раствора.

ИОНИЗАЦИЯ ВОДЫ. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

Измерения электрической проводимости показывают, что вода диссоциирует на ионы:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH_3^+ + OH^-$$

или

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Константа ионизации воды при 298 К равна:

$$K_{298} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-15}$$

Значение константы равновесия ионизации воды свидетельствует о том, что вода ионизирована крайне мало. Поэтому можно считать, что молярная концентрация воды $[H_2O]$ — величина постоянная, она равна:

$$\frac{1000\ \text{г/л}}{18\ \text{г/моль}} = 55{,}56\ \text{моль/л}$$

(молярная масса H_2O 18 г/моль).

Уравнение для константы ионизации воды можно записать следующим образом:

$$K[H_2O] = [H^+]\,[OH^-]$$

Это произведение для данной температуры постоянно. Для 25 °С (298 К) оно составляет

$$K\,[H_2O] = 1{,}8 \cdot 10^{-15} \cdot 55{,}56 = 1 \cdot 10^{-14}$$

---

[1] Константа ионизации уксусной кислоты $1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

Обозначим $K[H_2O] = K_b$. Следовательно,

$$K_b = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Величина K_b называется *ионным произведением воды*. Она постоянна не только для чистой воды, но и для разбавленных растворов любых веществ. С повышением температуры K_b увеличивается, с понижением — уменьшается. Однако для расчетов, относящихся к комнатной температуре, можно во всех случаях принимать $K_b = 1 \cdot 10^{-14}$.

Ионное произведение воды весьма важная величина, так как позволяет для любого водного раствора найти концентрацию H^+ при известной концентрации OH^- и наоборот. Для чистой воды концентрация ионов H^+ равна концентрации ионов OH^-:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_b} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Вместо степени удобнее пользоваться логарифмическими обозначениями. Так, вместо $K_b = 10^{-14}$ можно записать $\lg K_b = -14$, или $pK_b = 14$. (Буква р — начальная буква датского слова, обозначающего «степень».)

Приняты обозначения:

$$-\lg[H^+] = pH \qquad -\lg[OH^-] = pOH$$

водородный показатель — гидроксидный показатель

Поскольку $[H^+] = [OH^-]$, а $K_b = 1 \cdot 10^{-14}$, то $pK = pH + pOH = 14$.

Для чистой воды концентрация ионов H^+ равна концентрации ионов OH^-, т. е. ее среда нейтральная:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_b} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \; pH = pOH = 7$$

Если концентрация ионов H^+ больше $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и, следовательно, концентрация ионов OH^- меньше $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, то раствор будет кислым: $pH < 7$; $pOH > 7$.

Наоборот, щелочная среда отвечает соотношениям $pH > 7$; $pOH < 7$.

О соотношении концентрации ионов H^+ и pH можно судить по рисунку 70.

Оценка кислотно-оснóвных свойств растворов важна для реше-

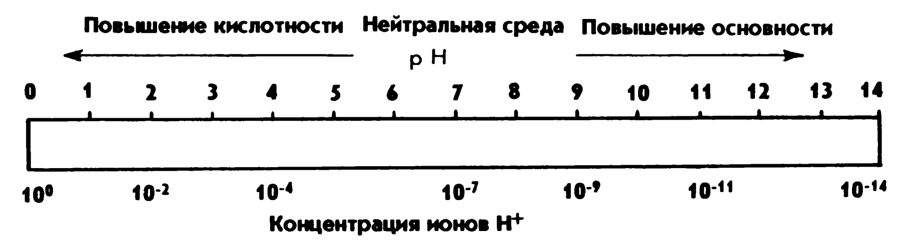


Рис. 70. Шкала pH и $[H^+]$.

Таблица 8. **Кислотно-основная характеристика некоторых растворов**

Раствор	pH	Раствор	pH
Хлороводородная кислота HCl (1 моль/л)	0,0	Пот	6,0
Желудочный сок	1,0—1,5	Дождевая вода	6,5
Лимонный сок	2,1	Молоко	6,9
Апельсиновый сок	2,8	Слюна	6,9
Яблоко	2,5—3,7	Чистая вода (24 °C)	7,0
Вино	3,5	Слезы	7,0
Щавель	3,7	Кровь	7,4
Томатный сок	4,1	Водопроводная вода	7,5
Редька	5,3	Раствор питьевой соды	8,5
Черный кофе	5,0	Известковая вода	10,5
Картофель	5,9	Нашатырный спирт	11,69
Моча	6,0	Раствор гидроксида натрия (каустик) NaOH (1 моль/л)	14,0

ния теоретических и практических задач. От pH среды зависит пригодность воды для питья и обитания в ней рыб и растений, коррозия металлических сооружений, состояние загрязнений в сточных водах. Оценка pH желудочного сока, слюны позволяет поставить диагноз заболевания. Знание pH пищевых продуктов нужно для составления рационального питания, назначения диеты и т. д.

Значения pH некоторых природных растворов приведены в таблице 8.

Понятие о водородном показателе pH ввел датский биохимик С. П. Соренсон в связи с разработкой контроля за качеством пива. Необходимость контроля pH весьма важна для биохимических процессов, так как ферменты особо чувствительны к изменению pH раствора.

Характер среды — кислотный или щелочной — устанавливают с помощью кислотно-основных индикаторов (табл. 9) и прибора pH-метра.

Таблица 9. **Некоторые кислотно-основные индикаторы**

Индикатор	Окраска	Интервал pH изменения окраски
Метиловый оранжевый	Красная — желтая	3,1—4,0
Лакмус	Красная — синяя	5,0—8,0
Фенолфталеин	Бесцветная — красная	8,2—10,0

? 1. Определите pH раствора с концентрацией ионов H^+ 0,015 моль/л.

Решение. $pH = -\lg[H^+] = -\lg 0{,}015 = -\lg 1{,}5 \cdot 10^{-2} =$
$= -\lg 1{,}5 - \lg 10^{-2} = -0{,}18 + 2 = 1{,}82.$

2. Какова концентрация ионов H^+ в апельсиновом соке? Значение pH сока указано в таблице 8.

3. Какова концентрация ионов H^+ и pH среды, если концентрация ионов OH^- равна: а) $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л; б) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

4. Найдите концентрацию ионов H^+ в растворе с $pH = 3{,}8$.

Решение. $pH = -\lg[H^+] = 3{,}8$; $\lg[H^+] = -3{,}8$;
$[H^+] = 10^{-3{,}8} = 10^{0{,}2-4} =$
$= 10^{0{,}2} \cdot 10^{-4} = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. Какова концентрация ионов H^+ и OH^-, если pH раствора 4,3?

6. Какова концентрация ионов водорода в: а) яблочном соке; б) слезах; в) нашатырном спирте?

7. Как вы думаете, почему дождевая вода имеет кислую реакцию ($pH = 6{,}5$) (см. табл. 8)?

8. Почвы с $pH < 6-7$ подвергают известкованию — добавляют CaO. Составьте уравнение реакции, на которой основано известкование.

Лабораторное занятие 5
Установление pH раствора

Опыт 1. **Определение pH растворов с помощью pH-метра.** Для измерения pH растворов используют приборы — pH-метры. Ознакомьтесь с правилами работы на pH-метре, пользуясь инструкцией к прибору.

Определите с помощью pH-метра значения pH нейтрального, кислого и щелочного растворов. Для этого в три разных стакана налейте соответственно дистиллированную воду, 0,1 *М* раствор соляной кислоты, 0,1 *М* раствор щелочи и измерьте pH растворов. Объясните различие значений pH воды, раствора кислоты, раствора щелочи. Растворы сохраните для следующего опыта.

Опыт 2. **Изменение окраски кислотно-основных индикаторов в зависимости от pH растворов.** Содержимое каждого из стаканов предыдущего опыта разделите на три пробирки. Добавьте в разные пробирки по одной капле раствора лакмуса, метилового оранжевого и фенолфталеина. Результаты наблюдений оформите в виде таблицы: см. с. 137.

Опыт 3. **Определение pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги.** Для приближенного определения pH раствора пользуются универсальной индикаторной бумагой, пропитанной смесью нескольких индикаторов с различными областями перехода. На прилагаемой к ней цветной шкале указано, при каких значениях pH индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет.

Индикатор	Интервал pH изменения окраски индикатора*	Среда		
		нейтральная	кислая	щелочная
Лакмус	pH окраска			
Метиловый оранжевый	pH окраска			
Фенолфталеин	pH окраска			

* Интервалы значений pH изменения окраски индикатора приведены в таблице приложения.

Стеклянной палочкой перенесите 2—3 капли исследуемого раствора на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску еще сырого пятна с цветной шкалой. Сделайте вывод о приближенном значении pH раствора.

§ 46. Гидролиз

По учебнику «Химия-9» повторите параграф, посвященный гидролизу солей. В чем сущность гидролиза солей? Как экспериментально доказать, что происходит гидролиз?

Гидролиз солей — обменная реакция между солью и водой. Механизм гидролиза солей можно рассматривать как результат поляризующего действия иона на молекулы воды его гидратной оболочки. Различают гидролиз по катиону и гидролиз по аниону.

Гидролиз по катиону. Катионы в водном растворе существуют в виде катионного аквакомплекса. Гидролиз по катиону K^{n+} можно представить схемой:

$$\left[K(OH_2)_5(OH_2)\right]^{n+}\cdots OH_2 \rightleftarrows \left[K(OH_2)_5(OH)\right]^{(n-1)+} + OH_3^+$$

аквакомплекс — гидроксоаквакомплекс

$$K^{n+} + HOH \rightleftharpoons KOH^{(n-1)+} + H^{+}$$

Очевидно, чем больше заряд и меньше размер катиона, тем он сильнее оттягивает электронную плотность от молекулы воды гидратной оболочки. Тем самым ослабляется связь O—H в координированной молекуле воды. Все это может привести к образованию прочной связи K—OH и отщеплению иона водорода H^{+} (образованию иона OH_3^{+}).

В соответствии с увеличением заряда катиона возможны два случая:

1) Отсутствие заметного разложения молекул воды:

$Na^{+} + HOH$ — реакция практически не идет

Подобным образом ведут себя катионы щелочных и щелочноземельных металлов, т. е. катионы, образующие сильные основания — щелочи.

2) Обратимое разложение молекул воды с образованием гидроксоаквакомплексов:

$$Al^{3+} + HOH \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^{+}$$

Этот наиболее часто встречающийся случай характерен для 2—3-зарядных ионов, образующих слабые основания (Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}).

Гидролиз по аниону. Гидратация анионов осуществляется за счет водородной связи. В результате поляризационного взаимодействия между анионом и координированной к нему молекулой воды может произойти переход протона к аниону и появлению в растворе ионов OH^{-}.

$$[EO_4]^{m-} \cdots H{-}O{-}H \rightleftharpoons [EO_3(OH)]^{(m-1)-} + OH^{-}$$

оксокомплекс оксогидроксокомплекс

Понятно, чем больше отрицательный заряд и меньше размер аниона, тем легче осуществляется этот процесс. Возможны два случая:

1) Отсутствие заметного разложения молекул воды:

$NO_3^{-} + HOH$ — реакция практически не идет

Подобным образом ведут себя анионы сильных кислот (Cl^{-}, Br^{-}, ClO_4^{-}, SO_4^{2-}).

2) Обратимое разложение молекул воды:

$$CO_3^{-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^{-} + OH^{-}$$

Этот наиболее часто распространенный случай характерен для анионов слабой и средней силы кислот (PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, S^{2-}).

Суммарный эффект гидролиза определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов.

Рассмотрим некоторые примеры.

1. Соль гидролизу не подвергается:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$Na^+ + HOH$ — реакция практически не идет

$Cl^- + HOH$ — реакция практически не идет

В этом случае можно сказать, что соль сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергается. При растворении соли pH среды не изменяется.

2. Гидролиз соли по катиону:

$$CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-$$

$$Cu^{2+} + HOH \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$$

$Cl^- + HOH$ — реакция практически не идет

В результате гидролиза возникает кислая среда ($pH < 7$).

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons (CuOH)Cl + HCl$$

Итак, гидролизу по катиону подвержена соль слабого основания и сильной кислоты.

3. Гидролиз соли по аниону:

$$Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$Na^+ + HOH$ — реакция практически не идет

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

В результате гидролиза возникает щелочная среда ($pH > 7$). Гидролиз по аниону происходит у солей сильных оснований и слабых кислот.

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

4. Гидролиз соли по катиону и аниону:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Происходит полный гидролиз. Этот случай имеет место для солей слабых кислот и слабых оснований.

? **1. В трех стаканах имеются растворы сульфата (VI) натрия, фосфата (V) калия, хлорида железа (III). При добавлении к растворам индикатора в одном из стаканов обнаружена кислая среда, в другом — щелочная, а в третьем — нейтральная. Объясните эти экспериментальные факты. В обоснование ответа приведите ионные уравнения реакций.**

2. Объясните результаты следующего эксперимента. К раствору хлорида железа (III) прилили раствор карбоната натрия. Образовался осадок. Чем это объясняется?

3. Дайте объяснение, почему водный раствор: а) хлорида калия нейтрален; б) сульфата калия имеет кислую среду; в) сульфида калия имеет щелочную среду. В обоснование ответа приведите ионные уравнения реакций.

4. Объясните следующие утверждения: а) распад воды на ионы — про-

цесс эндотермический; б) степень ионизации воды уменьшается при понижении температуры; в) степень гидролиза солей с повышением температуры увеличивается.

5. Составьте уравнения реакций и укажите условия осуществления гидролиза: а) сахарозы; б) крахмала; в) целлюлозы. В чем отличие гидролиза солей и органических соединений?

6. Какое практическое значение имеет изучение гидролиза соединений? Приведите конкретные примеры.

Лабораторное занятие 6
Гидролиз солей

Результаты опытов 1—3 занесите в таблицу:

Соединение	pH среды	Характер среды	Окраска индикатора	Ионное уравнение реакции

Опыт 1. **Гидролиз соли по катиону.** С помощью pH-метра измерьте pH растворов сульфата алюминия и сульфата натрия.

Характер среды растворов этих солей исследуйте с помощью индикатора. Сопоставьте полученные результаты. Объясните их различие, используя значения константы ионизации оснований (см. табл. 8 приложения).

Опыт 2. **Гидролиз соли по аниону.** С помощью pH-метра измерьте pH растворов сульфата натрия и фосфата натрия. Характер среды исследуйте также с помощью индикатора. Объясните полученные результаты, используя значения константы ионизации кислот (см. табл. 6 приложения).

Опыт 3. **Гидролиз соли по катиону и аниону.** К раствору хлорида или сульфата алюминия прибавьте по каплям раствор карбоната натрия до образования осадка. Экспериментально докажите, что в результате реакции образовался гидроксид алюминия. Составьте уравнения реакций.

Опыт 4. **Гидролиз стекла.** Нагрейте конец стеклянной трубки до размягчения и быстро опустите в стакан с водой. Когда стекло растрескается, слейте воду, перенесите мелкие осколки в фарфоровую ступку и разотрите в порошок. Прилейте 2—3 капли раствора фенолфталеина. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнение гидролиза, условно приняв, что гидролизуется Na_2SiO_3.

Опыт 5. **Гидролиз солей аммония.** В пробирку с холодной водой насыпьте немного порошка магния. Реакция не наблюдается. Добавьте в пробирку несколько кристалликов хлорида аммония или раствор этой же соли. Объясните наблюдаемое.

§ 47. Условия одностороннего протекания реакций

Как вы знаете, ионные реакции обратимы. Смещение химического равновесия (иногда практически нацело) происходит

при уменьшении концентрации взаимодействующих ионов за счет образования малоионизирующихся молекул, малорастворимых или летучих соединений За счет образования малоионизирующихся молекул воды осуществляется, например, реакция нейтрализации:

$$H^+_{(p)} + OH^-_{(p)} = H_2O_{(ж)}, \ \Delta G^\circ_{298} = -80 \text{ кДж}$$

или

$$OH^+_{3(p)} + OH^-_{(p)} = 2H_2O_{(ж)}$$

К этому результату приводит реакция между любой сильной кислотой и щелочью.

За счет удаления из сферы реакции ее продукта односторонне протекают процессы с: а) выделением газа; б) образованием осадка, например:

$$2H^+_{(p)} + Zn_{(m)} = H_{2(г)} + Zn^{2+}_{(p)}$$

$$Ba^{2+}_{(p)} + SO^{2-}_{4(p)} = BaSO_{4\,(т)}$$

? 1. Составьте уравнения реакций взаимодействия: а) NaOH и HCl; б) KOH и H_2SO_4; в) $Ca(OH)_2$ и HNO_3; г) $Ba(OH)_2$ и HCl. Сущность реакций выразите ионным уравнением.

2. Составьте уравнения реакций, которые происходят при сливании растворов: а) $CaCl_2$ и Na_2SO_4; б) $Ba(NO_3)_2$ и K_2CO_3; в) KCl и $NaNO_3$; г) $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4; д) $AlCl_3$ и NaOH; е) Na_2SO_4 и HCl; ж) $Ca_3(PO_4)_2$ и HNO_3. Сущность каждой реакции выразите ионным уравнением.

3. Взаимодействие каких веществ в растворе приводит к реакциям между: а) Ba^{2+} и SO_4^{2-}; б) Cu^{2+} и OH^-; в) H^+ и PO_4^{3-}? Составьте уравнения реакций.

4. За счет образования нерастворимых солей устраняется жесткость воды, т. е. удаляются из нее ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}. Напомним, что жесткой называется вода, содержащая более $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ г/дм^3 ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Использование жесткой воды приводит к осаждению твердого осадка (накипи) на стенках чайников, паровых котлов, в трубах горячей воды. Накипь затрудняет варку пищевых продуктов, стирку, приводит к увеличению расхода энергии на обогрев и пр. Различают временную и постоянную жесткость воды. Временная жесткость обусловлена присутствием гидрокарбонатов, постоянная — других солей. Временная жесткость устраняется кипячением, постоянная — умягчением воды.

Временная жесткость воды устраняется при ее кипячении за счет выпадения в осадок карбонатов кальция и магния.

Составьте уравнения реакций: а) превращения гидрокарбонат-ионов в карбонат-ионы; б) образования малорастворимых карбонатов кальция и магния.

Составьте уравнения реакций устранения жесткости воды при помощи: а) гашеной извести; б) соды.

Для умягчения воды применяется древесная зола. На чем основан такой способ устранения жесткости воды? Составьте уравнения реакций.

5. Для очистки воды от мелких частиц в нее добавляют негашеную известь CaO, а затем сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$. Это приводит к образованию желатинообразного осадка. При осаждении осадок захватывает взвешенные в

воде частицы. Одновременно с осадком удаляется большая часть бактерий. Составьте ионные уравнения реакций, приводящих к образованию осадка.

6. Объясните следующее экспериментальное наблюдение. К раствору хлорида алюминия прилили раствор карбонита калия, и сразу же образовался осадок. Этот осадок растворяется при действии как сильной кислоты, так и щелочи. Приведите ионные уравнения реакций образования осадка и его растворения.

7. Почему в аппарате Киппа односторонне протекают реакции получения: а) водорода; б) углекислого газа; в) сероводорода? Ответ обоснуйте, выразив сущность реакций их ионными уравнениями.

8. Природные воды, содержащие растворенный CO_2, проходя через залежи известняка, доломита, магнезита, переводят $CaCO_3$, $MgCO_3$ в растворимые $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$. Составьте уравнения этих реакций. Какие факторы определяют смещение равновесия рассматриваемых реакций в: а) прямом; б) обратном направлении? Как называется вода, содержащая эти ионы?

9. Какие соли можно взять для осуществления реакции?

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

Ответ обоснуйте.

10. В своих исследованиях Роберт Бойль серную кислоту определял по образованию осадка при добавлении к ее раствору известковых солей (солей кальция); соляную кислоту обнаруживал с помощью раствора ляписа (нитрат серебра); соли меди — по синему окрашиванию при добавлении к их раствору избытка аммиака. Какими уравнениями реакций можно объяснить наблюдаемое в этих опытах?

Лабораторное занятие 7
Гетерогенное равновесие

Опыт 1. **Построение кривой растворимости вещества по экспериментальным данным.** Для построения кривой растворимости заданного вещества определите его растворимость при разных температурах (например, при 20, 40, 60, 80 °С).

Исследование проводят группой в 4—5 человек. Каждый учащийся группы определяет растворимость соли при одной из заданных температур. По полученным результатам строят кривую зависимости растворимости соли от температуры. Задание выполняют в следующей последовательности:

1. Взвесьте фарфоровую чашку. 2. В химическом стакане нагрейте 40—50 мл воды до температуры на 1—2 °С выше заданной. 3. Приготовьте насыщенный при данной температуре раствор. Для этого небольшими порциями внесите соль в стакан с водой при перемешивании стеклянной палочкой, пока новая порция соли не растворится. 4. Измерьте температуру насыщенного раствора. Прилейте около 25 мл раствора в заранее взвешенную чашку. Чашку с охлажденным раствором взвесьте. Затем раствор выпарьте. (Следите, чтобы раствор не закипал и не разбрызгивался. Для этого регулируйте пламя горелки!) 5. Чашку с выделившейся солью охладите, а затем взвесьте.

6. Вычислите массу соли и выпаренной воды. Рассчитайте растворимость соли при данной температуре. 7. Постройте кривую растворимости соли, используя данные, полученные всеми членами группы.

Для построения кривой растворимости вещества можно взять одну из следующих солей: KCl, $NaCl$, $MgSO_4$, K_2SO_4, $NaNO_3$, KNO_3.

Опыт 2. **Получение гидроксида алюминия и исследование его амфотерности.** К раствору соли алюминия (III) прилейте по каплям раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделите на две части. К одной из них прилейте раствор щелочи, к другой — раствор кислоты. В обоснование наблюдаемого приведите ионные уравнения реакций.

Опыт 3. **Сравнение растворимости карбонатов и гидрокарбонатов.** Через известковую воду пропустите ток CO_2, пока выпавший осадок постепенно не растворится. Полученный раствор разлейте в две пробирки. Раствор одной из них прокипятите, в другую прибавьте известковую воду. Объясните наблюдаемое.

Какая вода называется жесткой и чем она обусловлена? В чем отличие временной и постоянной жесткости воды?

§ 48. Ионный обмен

На образовании нерастворимых соединений основан так называемый ионный обмен. Это процесс, в результате которого ионы твердого вещества обмениваются с ионами, находящимися в растворе. Ионный обмен широко используют для умягчения воды — удаления из нее ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} или даже полного удаления растворенных солей.

Ионный обмен осуществляется с помощью ионнообменных смол. Они представляют собой сложные полимерные вещества, содержащие катионы или анионы, способные замещаться ионами из раствора. Катионный обмен основан, например, на реакции

$$2RNa_{(т)} + Ca^{2+}_{(р)} \rightleftharpoons R_2Ca_{(т)} + 2Na^{+}_{(р)}$$

Для полного же удаления растворенных в воде солей используют катионообменники и анионообменники. В катионообменной смоле происходит обмен катионов растворенной соли на ионы H^+:

$$RH_{(т)} + Na^{+}_{(р)} \rightleftharpoons RNa_{(т)} + H^{+}_{(р)}$$

В анионообменной смоле происходит обмен анионов раствора на ионы OH^-:

$$ROH_{(т)} + Cl^{-}_{(р)} \rightleftharpoons RCl_{(т)} + OH^{-}_{(р)}$$

Образовавшиеся в результате катионного и анионного обмена ионы H^+ и OH^- образуют воду. При правильном режиме ионного обмена можно получить очень чистую воду:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Ионообменные смолы производят в виде мелких гранул, мембран, волокон и стержней.

В качестве ионообменников применяют также алюмосиликаты (цеолиты), например, состава $NaAlSi_2O_6$ (см. § 66).

? 1. Ионный обмен — процесс обратимый. Предложите химические реакции для регенерации использованных: а) катионитов; б) анионитов.

2. В воде содержатся ионы Mg^{2+}, NO_3^-, Ba^{2+}. Составьте уравнения удаления этих ионов при использовании ионообменных смол.

Лабораторное занятие 8
Реакции ионного обмена

Опыт 1. **Сравнение растворимости сульфатов s-элементов II группы.** К равным объемам одномолярных растворов хлоридов магния, кальция и бария в отдельных пробирках прилейте одинаковое число капель раствора сульфата натрия. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнения реакций. Почему различаются количества выпавших осадков в пробирках?

Опыт 2. **Ионные реакции, протекающие практически необратимо и до конца.** а) Получите гидроксид меди (II). Для этого возьмите раствор соли меди (II). К нему прилейте по каплям раствор щелочи до образования осадка. Отметьте цвет осадка. Объясните наблюдаемое, выразив его сущность уравнением реакции. б) Получите гидроксид никеля (II) по обменной реакции. Составьте уравнение реакции, объясняющее наблюдаемое. в) Исходя из соответствующих растворов получите по обменной реакции сульфат бария. Составьте уравнение реакции, подтверждающее ваши наблюдения. Каковы условия одностороннего протекания реакций?

Опыт 3. **Обессоливание воды методом ионного обмена.** Вам предстоит с помощью ионообменных смол обессолить воду, в которой растворен хлорид натрия. Прочитайте описание опыта, подберите необходимые приборы и реактивы.

Для обессоливания воды используйте две колонки (бюретки) на 25 мл и ионообменные смолы. Ознакомьтесь с внешним видом катионообменной смолы (катионита) и анионообменной смолы (анионита).

Заполните колонку *1* на 2/3 ее объема катионитом, а колонку *2* — анионитом. Налейте в обе колонки дистиллированную воду, чтобы она полностью покрыла смолу. Следите, чтобы при этом не появились воздушные пузырьки. Через некоторое время воду слейте.

Пропустите через колонку *1* 100 мл раствора хлорида натрия. Часть раствора отлейте в пробирку и с помощью кислотно-основного индикатора убедитесь, что проба раствора имеет кислотный характер.

Пропущенный через колонку *1* раствор пропустите через колонку *2*. Проверьте кислотно-основной характер среды раствора.

С помощью известного вам прибора (рис. 69) сравните электрическую проводимость исходного и подвергнутого обессоливанию раствора. Объясните наблюдаемое.

Составьте уравнения реакций, происшедших в колонке с катионитом и в колонке с анионитом.

Молярная концентрация вещества в растворе (Упражнения)

Молярная концентрация вещества B представляет собой отношение количества растворенного вещества n (B) к объему раствора V:

$$c\,(\mathrm{B}) = \frac{n\,(\mathrm{B})}{V}$$

При работе с растворами знание молярной концентрации удобно тем, что позволяет учитывать количество вещества (число молей), содержащееся в определенном объеме раствора. Исходя из уравнения реакции, легко подобрать объемы растворов для ее осуществления.

Пример 1. Сколько граммов хлорида натрия NaCl необходимо взять для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией c(NaCl) = 0,10 моль/л?

По условию в 1 л раствора должно содержаться 0,10 моль NaCl. Молярная масса хлорида натрия M (NaCl) = 58,5 г/моль. Таким образом, в 1 л раствора должно содержаться

0,1 моль/л·58,5 г/моль NaCl = 5,85 г NaCl

Ответ. 5,85 г NaCl.

Задание 1. Вычислите массу нитрата калия KNO_3 для приготовления 2 л раствора следующей молярной концентрации: а) 0,5 моль/л; б) 2 моль/л; в) 0,1 моль/л.

Задание 2. Сколько нужно граммов оксида серы (VI) SO_3, чтобы получить 1 л раствора серной кислоты H_2SO_4 с молярной концентрацией 2 моль/л?

Задание 3. Какой объем раствора гидроксида калия KOH с молярной концентрацией 0,5 моль/л необходим для нейтрализации 1 л раствора фосфорной кислоты H_3PO_4 с молярной концентрацией 2 моль/л?

Пример 2. Какова масса осадка, образующегося при сливании 1 л раствора хлорида бария $BaCl_2$ с молярной концентрацией 1 моль/л и 1 л раствора сульфата (VI) натрия Na_2SO_4 с молярной концентрацией 1 моль/л?

Хлорид бария и сульфат (VI) натрия в растворе находятся в виде ионов:

$$BaCl_2 = Ba^{2+} + 2Cl^-$$

$$Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Согласно таблице растворимости (см. приложение) осадок образуется при взаимодействии ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-}:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4,$$

а при взаимодействии ионов Na^+ и Cl^- осадок не образуется.

В 1 л раствора $BaCl_2$ с молярной концентрацией 1 моль/л содержится 1 моль ионов Ba^{2+}, в 1 л раствора Na_2SO_4 с молярной концентрацией 1 моль/л содержится 1 моль ионов SO_4^{2-}. Следовательно, при их сливании образуется 1 моль $BaSO_4$. M ($BaSO_4$) = 233 г/моль. Тогда

1 моль·233 г/моль $BaSO_4$ = 233 г $BaSO_4$

Ответ. При сливании указанных растворов образуется 233 г осадка сульфата бария $BaSO_4$.

Задание 4. Осадок какого соединения и какой массы выпадет при сливании 0,5 л раствора с молярной концентрацией хлорида меди (II) $c\,(CuCl_2) = 1$ моль/л и 1 л раствора с молярной концентрацией гидроксида калия 1 моль/л?

Пример 3. Какой объем растворов солей с молярной концентрацией 1 моль/л необходим для получения 100 г карбоната кальция $CaCO_3$?

Карбонат кальция $CaCO_3$ образуется в результате реакции

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$$

Какое число молей составляет 100 г $CaCO_3$? $M\,(CaCO_3) = 100$ г/моль. Таким образом, в задаче речь идет о получении 1 моль $CaCO_3$. Для его получения нужно взять такие объемы растворов, чтобы они содержали 1 моль ионов Ca^{2+} и 1 моль ионов CO_3^{2-}.

Ответ. Можно, например, взять 1 л раствора $CaCl_2$ с молярной концентрацией 1 моль/л и 1 л раствора Na_2CO_3 с такой же концентрацией или 1 л раствора $Ca\,(NO_3)_2$ и 1 л раствора K_2CO_3 с концентрацией солей 1 моль/л:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$Ca\,(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2KNO_3$$

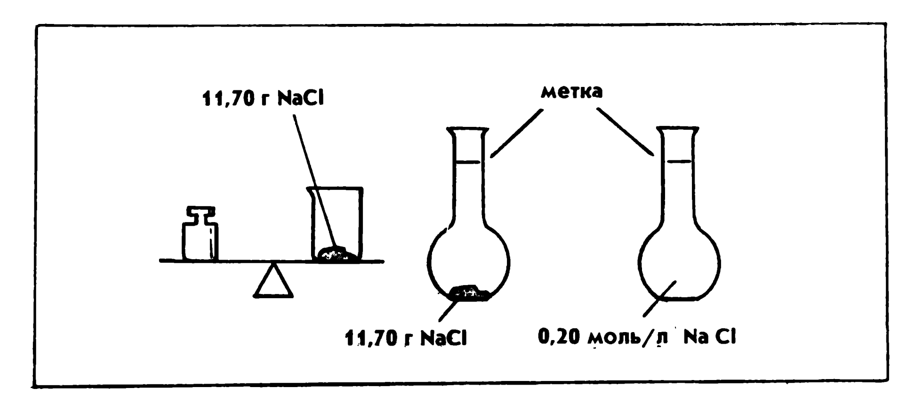
Задание 5. Какой объем растворов солей с молярной концентрацией 1 моль/л необходим для получения 542 г сульфата свинца (II) $PbSO_4$?

Лабораторное занятие 9
Приготовление раствора заданной молярной концентрации

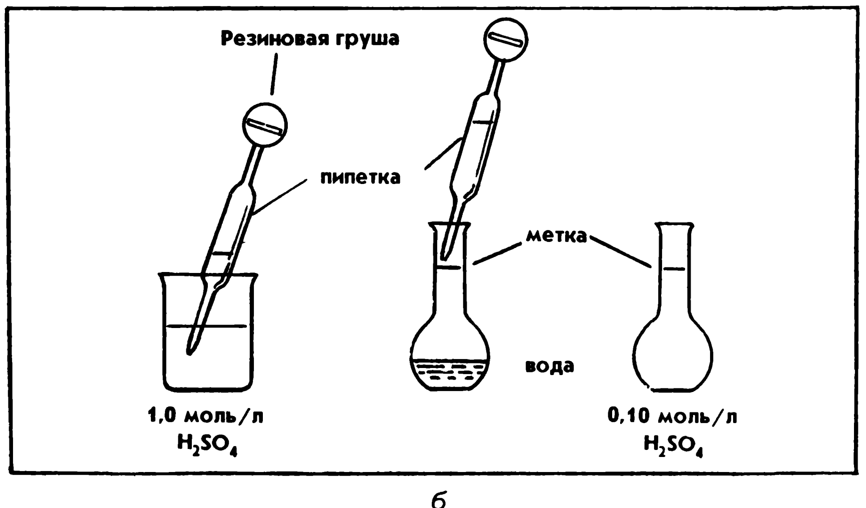
Последовательность операций при приготовлении раствора показана на рисунке 71, *а, б.*

Опыт 1. **Приготовление раствора твердого вещества.** Допустим, надо приготовить раствор NaCl объемом 1 л с молярной концентрацией 0,20 моль/л.

По условию в 1 л раствора содержится 0,20 моль NaCl.



а



б

Рис. 71. Приготовление раствора заданной молярной концентрации: *а* — растворением твердого вещества; *б* — разбавлением концентрированного раствора.

M (NaCl) = 58,5 г/моль. Таким образом, в 1 л раствора содержится:

0,2 моль/л·58,5 г/моль NaCl = 11,70 г NaCl

Схема приготовления раствора приведена на рисунке 71. Чтобы приготовить раствор, возьмите 11,70 г NaCl. Внесите навеску в мерную колбу объемом 1 л. Прилейте 100—150 мл воды. После растворения всей соли разбавьте раствор до окончательного объема 1 л, прилив воды до метки на горлышке колбы.

Опыт 2. **Приготовление раствора разбавлением концентрированного раствора.** Допустим, надо приготовить раствор H_2SO_4

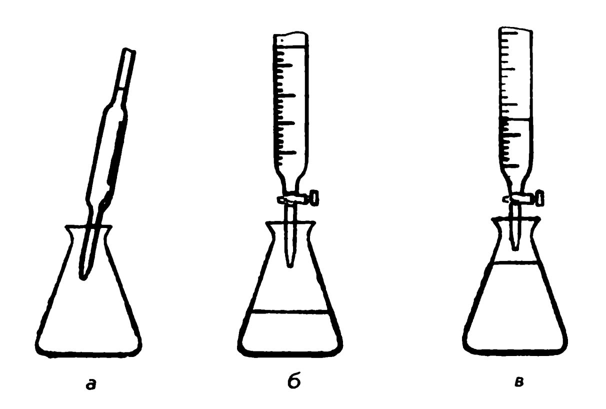


Рис. 72. Прибор для проведения реакции нейтрализации.

объемом 1 л с молярной концентрацией 0,10 моль/л из раствора с молярной концентрацией 1,0 моль/л.

Из раствора с молярной концентрацией 1,0 моль/л надо взять 0,10 моль H_2SO_4. Такое количество вещества H_2SO_4 содержится в 100 мл раствора с молярной концентрацией 1,0 моль/л.

В мерную колбу емкостью 1 л прилейте 100—150 мл воды. Рассчитанный объем раствора отберите пипеткой и влейте в мерную колбу. После этого раствор разбавьте в колбе водой, доведя объем раствора до 1 л.

Опыт 3. **Использование приготовленных растворов в реакции нейтрализации.** Раствор кислоты (известной молярной концентрации) налейте в бюретку (рис. 72). 20 мл раствора щелочи (известной молярной концентрации) налейте с помощью пипетки в колбу (рис. 72, *а*). В колбу добавьте 1—2 капли раствора кислотно-основного индикатора (рис. 72, *б*). Затем из бюретки небольшими порциями приливайте в колбу раствор кислоты (рис. 72, *в*). О завершении реакции нейтрализации свидетельствует изменение окраски индикатора. Отметьте, сколько миллилитров раствора кислоты было израсходовано для нейтрализации раствора щелочи.

Опыт повторите, взяв 30 мл раствора щелочи.

Рассчитайте, соответствует ли объем растворов, израсходованных на реакцию нейтрализации, молярной концентрации использованных растворов, чтобы они полностью нейтрализовались.

После изучения темы «Химическое равновесие» вы должны уметь:

различать гомогенное и гетерогенное равновесие;

записывать выражение константы равновесия для: а) гомогенных; б) гетерогенных систем;

составлять выражение константы электролитической диссоциации: а) воды; б) оснований; в) кислот;

записывать условие осуществления химического равновесия как результат действия энтальпийного и энтропийного факторов;

обосновывать кинетические условия осуществления химического равновесия;

формулировать принцип Ле Шателье и использовать его для предсказания смещения равновесия в системе при изменении: а) концентрации одного из компонентов системы; б) температуры; в) давления;

аргументировать конкретными примерами одностороннее протекание процесса при: а) образовании малоионизирующегося соединения; б) удалении из сферы реакции продукта в виде осадка или газа.

РЕАКЦИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Электрон завоевал физику, и многие почти слепо поклоняются новому идолу.

А. Пуанкаре

§ 49. Окислительно-восстановительные реакции

По учебникам «Химия-8», «Химия-9» повторите материал, касающийся окислительно-восстановительных реакций. Как вы представляете себе понятия: а) окислитель; б) восстановитель; в) окислительно-восстановительная реакция? Приведите 2—3 примера подобных реакций и объясните их практическое значение.

Вы знаете, что большинство химических реакций является окислительно-восстановительными. Они лежат в основе фотохимического синтеза, дыхания, обмена веществ в живом организме и других биологических процессов. Мы их наблюдаем в повседневной жизни. Горение топлива, ржавление железа, старение резины, побурение яблока на срезе, высыхание масляных красок — примеры окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода воздуха. Окислительно-восстановительные процессы лежат в основе промышленного получения металлов и неметаллов, щелочей и кислот, многих других продуктов. Окислительно-восстановительные процессы лежат в основе преобразования химической энергии в электрическую в гальванических и топливных элементах, аккумуляторах.

Окислительно-восстановительные реакции осуществляются за счет перехода электронов или атомов от одних частиц к другим.

В качестве примера реакции с переносом электронов можно рассматривать вытеснение цинком меди из раствора ее соли:

$$Cu^{2+}_{(р)} + Zn^{0}_{(к)} = Cu^{0}_{(к)} + Zn^{2+}_{(р)}$$

В этой реакции ионы меди приобретают электроны, а атомы цинка их теряют:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu; \; Zn^{0} - 2\bar{e} = Zn^{2+}$$

Таким образом, Cu^{2+} — окислитель (приобретает электроны), Zn — восстановитель (теряет электроны).

В качестве примера окислительно-восстановительного процесса с переносом атомов можно рассмотреть следующий процесс:

$$ClO^{-}_{(р)} + SO^{2-}_{3\,(р)} = Cl^{-}_{(р)} + SO^{2-}_{4}$$

Методом меченых атомов было установлено, что эта реакция протекает по следующей схеме:

$$\overset{*}{ClO^-} + SO_3^{2-} \rightarrow \left[Cl—\overset{*}{O}\cdots\underset{O}{\overset{O}{S}}—O \right] \rightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$$

Атомы кислорода ионов ClO^- переходят в состав сульфат-ионов SO_4^{2-}. В этой реакции ионы ClO^-, теряющие атомы кислорода, играют роль окислителя. Ионы SO_3^{2-} играют роль восстановителя: они приобретают атомы кислорода.

? 1. Приведите два-три примера реакций, в которых роль окислителя играет кислород.

2. Приведите два-три примера реакций, в которых роль восстановителя играет водород.

3. Какая реакция лежит в основе получения железа (чугуна) в доменном процессе? Какое из веществ играет роль восстановителя, какое — роль окислителя?

4. Какие продукты образуются при электролизе раствора хлорида натрия? Для каких целей используется этот процесс?

5. Что вы знаете о гальванических элементах и принципах их работы?

6. Что вы знаете об аккумуляторах и их применении?

§ 50. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций исходя из степеней окисления элементов

Какой смысл вы вкладываете в понятие «степень окисления элемента»? Какова степень окисления элементов в соединениях: а) CO_2; б) CO; в) CH_4; г) C_2H_6; д) C_2H_4; е) CaC_2?

В большинстве случаев трудно или даже невозможно экспериментально различить, протекает ли реакция с переносом заряда или с переносом атомов. Но в том и в другом случае происходит изменение степени окисления элементов.

Так, в реакции

$$Cu^{2+}{}_{(р)} + Zn_{(к)} = Cu_{(к)} + Zn^{2+}{}_{(р)}$$

изменение степеней окисления элементов можно представить схемой:

$$Cu^{2+}(II) \longrightarrow Cu^0(0);\ Zn^0(0) \longrightarrow Zn^{2+}(II)$$

В реакции

$$ClO^- + SO_3^{2-} = Cl^- + SO_4^{2-}$$

степени окисления изменяют атомы хлора и азота:

$$Cl(I) \longrightarrow Cl(-I);\ S(IV) \longrightarrow S(VI)$$

Можно дать следующее определение окислителя и восстановителя: *Окислитель — вещество, содержащее элемент, у которого*

в ходе реакции степень окисления понижается. Восстановитель — это вещество, содержащее элемент, у которого в ходе реакции степень окисления повышается.

Составим уравнение реакции, которая протекает при сливании растворов манганата (VII) калия и нитрата (III) натрия в кислой среде:

$$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

В реакции изменяют степень окисления химические элементы марганец и азот:

$$\overset{+7}{Mn} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}; \; \overset{+3}{N} \longrightarrow \overset{+5}{N}$$

Переход Mn(VII) ⟶ Mn(II) отвечает понижению степени окисления на 5 единиц, а переход N(III) ⟶ N(V) — повышению степени окисления на 2 единицы. Следовательно, $KMnO_4$ — окислитель, а $NaNO_2$ — восстановитель. Равенство сумм понижения степени окисления элемента в окислителе и повышения степени окисления элемента в восстановителе достигается, когда на 2 моль атомов Mn(VII) приходится 5 моль атомов N(III):

$$2\overset{+7}{Mn} + 5\overset{+3}{N} = 2\overset{+2}{Mn} + 5\overset{+5}{N}$$

Таким образом, основные коэффициенты уравнения при окислителе и восстановителе равны 2 и 5. Найденные коэффициенты ставят в схему реакции

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Остальные коэффициенты находят при подсчете числа молей атомов других элементов (пока без H и O), в данном случае K, Na, S:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Далее по числу молей атомов водорода определяют число молей воды:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Для проверки правильности подбора коэффициентов подсчитывают баланс атомов кислорода. Уравнение составлено правильно. В правой и левой частях уравнения 30 моль атомов кислорода.

Поскольку рассматриваемая реакция протекает в водном растворе, ее можно представить в виде ионного уравнения

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

Уравнение реакции можно также составить, подобрав вначале коэффициенты в ионном уравнении.

? 1. С помощью меченых атомов установлен механизм реакции

$$NO_2^- + ClO^- = NO_3^- + Cl^-$$

$$NO_2^- + ClO^- \rightarrow \left[\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} \!\!>\! N \cdots O\text{—}Cl \right] \rightarrow NO_3^- + Cl^-$$

У каких элементов и почему изменяется степень окисления? Составьте схему изменения степеней окисления элементов.

2. Учитывая изменения степеней окисления элементов, составьте уравнения следующих реакций:

$$Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

$$S + Cl_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

3. Вольфрам получают методом водородотермии из оксида вольфрама (VI). Составьте уравнение этого процесса.

4. На рисунке 73 приведен химизм доменного процесса получения чугуна.

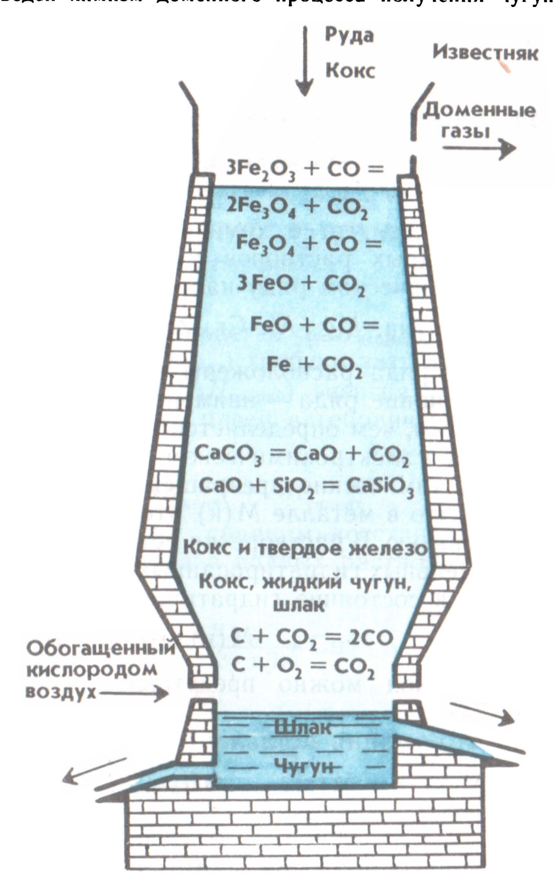


Рис. 73. Химизм доменного процесса.

Составьте уравнения реакций по приведенным схемам. Какие из этих реакций являются окислительно-восстановительными?

5. Проиллюстрируйте уравнениями реакций роль окислительно-восстановительных процессов в производстве серной кислоты. Напомним, что это производство включает: 1) обжиг пирита FeS_2; 2) превращение оксида серы (IV) в оксид серы (VI); 3) поглощение оксида серы (VI) концентрированной серной кислотой с образованием олеума.

6. Гидрометаллургический способ получения меди включает следующие стадии: 1) обработка медной руды разбавленной серной кислотой; 2) извлечение меди из раствора ее соли при вытеснении железом. Составьте уравнения описанных операций получения меди из руды, содержащей оксид меди (II).

7. В природе встречаются углеводородные газы, богатые сероводородом. Как можно получить из сероводорода серу? Составьте уравнения двух реакций и дайте их термодинамическое обоснование.

8. В кратерах вулканов Исландии и Японии скапливается самородная сера, которая образуется в результате взаимодействия выделяющихся из вулканов сероводорода и оксида серы (IV). Каким уравнением можно описать этот процесс?

§ 51. Сравнение химической активности металлов

По учебникам «Химия-8», «Химия-9» повторите материал, посвященный электрохимическому ряду напряжений металлов.

Вы знаете, что о химической активности металлов относительно водных растворов можно судить по их положению в электрохимическом ряду напряжений:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Cr, Zn, Fe, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

В начале ряда расположены химически наиболее активные металлы, в конце ряда — наименее активные.

Обсудим, чем определяется последовательность расположения металлов в электрохимическом ряду напряжений. Для этого рассмотрим химические превращения металла в водной среде. Напомним, что в металле М(к) атомы связаны друг с другом химической связью. В растворе же металлический элемент существует в виде отдельных гидратированных катионов M^{n+} (р). Превращение металла в состояние гидратированных катионов отвечает схеме:

$$M(к) \longrightarrow M^{n+}(р)$$

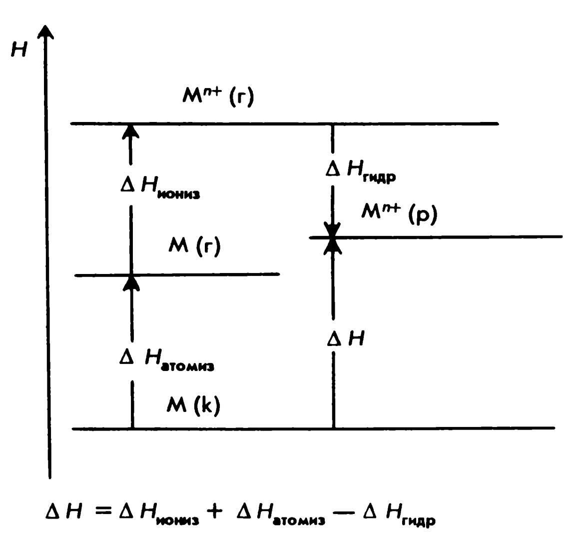
Этот переход можно представить в виде следующих стадий (рис. 74):

1. Атомизация металла:

$$\underset{\text{металл}}{M(к)} \longrightarrow \underset{\text{свободные атомы}}{M(г)}, \qquad \Delta H_{атомиз} > 0$$

2. Ионизация атомов металла:

Рис. 74. Энтальпийная диаграмма превращения металла $M_{(к)}$ в гидратированные катионы $M^{n+}_{(р)}$.



$$M\ (г) - ne^- \longrightarrow M^{n+}\ (г),\ \Delta H > 0$$

свободные атомы — свободные ионы — иониз

3. Гидратация ионов металла[1]:

$$M^{n+}\ (г) + mH_2O \longrightarrow M\ (OH_2)^{n+}_m\ (р),\ \Delta H < 0$$

свободные ионы — гидратированные ионы — гидрат

Разрушение кристаллической решетки ($\Delta H_{атомиз}$) и переход атомов в положительные ионы ($\Delta H_{иониз}$) требуют затраты энергии. Наоборот, при гидратации ионов ($\Delta H_{гидрат}$) энергия выделяется. Суммарный энергетический эффект равен алгебраической сумме (см. рис. 74):

$$\Delta H = \Delta H_{атомиз} + \Delta H_{иониз} + \Delta H_{гидрат}$$

Исходя из этих представлений сравним восстановительную активность цинка, меди и водорода в водных растворах по следующим данным:

$$Cu_{(к)} \xrightarrow[339\ кДж]{\Delta H_{атомиз}} Cu_{(г)} \xrightarrow[2710\ кДж]{\Delta H_{иониз}} Cu^{2+}_{(г)} \xrightarrow[-2130\ кДж]{\Delta H_{гидрат}} Cu^{2+}_{(р)},\ \Delta H = 919\ кДж$$

$$H_{2(г)} \xrightarrow[436\ кДж]{} 2H_{(г)} \xrightarrow[2640\ кДж]{} 2H^+_{(г)} \xrightarrow[-2217\ кДж]{} 2H^+_{(р)},\ \Delta H = 855\ кДж$$

---

[1] Электрон также подвергается гидратации. Но с целью простоты расчетов энтальпию гидратации электронов мы учитывать не будем.

$$Zn_{(к)} \xrightarrow[130\ кДж]{} Zn_{(г)} \xrightarrow[2647\ кДж]{} Zn^{2+}_{(г)} \xrightarrow[-2075\ кДж]{} Zn^{2+}_{(р)},\ \Delta H = 702\ кДж$$

Как показывает расчет, переход рассматриваемых простых веществ в состояние гидратированных ионов требует затраты энергии ($\Delta H > 0$).

Обсудим возможность реакции вытеснения цинком водорода из кислоты:

$$Zn_{(к)} + 2H^{+}_{(р)} = Zn^{2+}_{(р)} + H_2$$

На окисление цинка

$$Zn_{(к)} - 2\bar{e} + Zn^{2+}_{(р)},\ \Delta H = 702\ кДж$$

энергия затрачивается. В процессе восстановления ионов водорода энергия выделяется:

$$2H^{+}_{(р)} + 2\bar{e} = H_{2(г)},\ \Delta H = -855\ кДж$$

В целом взаимодействие цинка с кислотой — процесс экзотермический:

$$
\begin{array}{l}
+\begin{array}{l} Zn_{(к)} - 2\bar{e} = Zn^{2+}_{(р)},\ \Delta H = 702\ кДж \\ 2H^{+}_{(р)} + 2\bar{e} = H_{2(г)},\ \Delta H = -855\ кДж \end{array} \\
\hline
Zn_{(к)} + 2H^{+}_{(р)} = Zn^{2+}_{(р)} + H_{2(г)},\ \Delta H = -153\ кДж
\end{array}
$$

Протекает он самопроизвольно.

Аналогичные рассуждения показывают, что медь из кислот водород не вытесняет, так как на переход кристаллической меди в состояние гидратированных ионов требуется больше энергии ($\Delta H = 919$ кДж/моль Cu), чем ее может выделиться при восстановлении ионов водорода ($\Delta H = -855$ кДж/моль H_2).

Таким образом, по отношению к разбавленным кислотам цинк химически значительно активнее меди. В чем основная причина этого различия? Чтобы ответить на этот вопрос, сравним энергию атомизации металлов, энергию ионизации их атомов и энергию гидратации их ионов. Нетрудно догадаться, что большая активность цинка объясняется меньшей энергией атомизации металла.

Таким образом, восстановительная способность металла в водных растворах зависит как от свойств самого простого вещества (энергия — прочность химической связи), так и от свойств его атомов (энергия ионизации) и ионов (энергия гидратации).

? 1. Вычислите изменение энтальпии превращения

$$Li_{(к)} \longrightarrow Li^{+}_{(р)};\quad K_{(к)} \longrightarrow K^{+}_{(р)}$$

по следующим данным (в кДж/моль):

	$\Delta H_{атомиз}$	$\Delta H_{иониз}$	$\Delta H_{гидрат}$
Литий	160,5	520,2	—531,4
Калий	89,2	418,8	—338,9

Какой из металлов — литий или калий — химически активнее в водной среде и чем это определяется?

2. Переход натрия в состояние гидратированного иона отвечает следующим изменениям энтальпии (в кДж/моль):

$$Na_{(к)} \xrightarrow[108,3]{} Na_{(г)} \xrightarrow[495,8]{} Na^{+}{}_{(г)} \xrightarrow[-422,6]{} Na^{+}{}_{(р)}$$

Почему в электрохимическом ряду напряжений металлов натрий расположен после лития и калия?

3. Вычислите энтальпию перехода кальция, магния, свинца в состояние гидратированных ионов по данным таблицы приложения:

$$Ca_{(к)} \longrightarrow Ca_{(г)} \longrightarrow Ca^{2+}{}_{(г)} \longrightarrow Ca^{2+}{}_{(р)}$$
$$Mg_{(к)} \longrightarrow Mg_{(г)} \longrightarrow Mg^{2+}{}_{(г)} \longrightarrow Mg^{2+}{}_{(р)}$$
$$Pb_{(к)} \longrightarrow Pb_{(г)} \longrightarrow Pb^{2+}{}_{(г)} \longrightarrow Pb^{2+}{}_{(р)}$$

4. По результатам расчетов в упражнениях 1, 2, 3 расположите металлы в ряд по уменьшению их восстановительной способности (в расчете на 1 моль теряемых атомом электронов). Сопоставьте полученный ряд с электрохимическим рядом напряжений, приведенным в тексте параграфа.

5. В начале XVIII в. Г. Шталь установил, что из растворов солей серебро вытесняется медью, медь вытесняется свинцом, а свинец вытесняется цинком. Как сегодня объясняют эти экспериментальные факты?

§ 52. Ионно-электронный метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

Ионно-электронный метод называют еще *методом полуреакций*. Этот метод основан на положении, что все окислительно-восстановительные реакции могут быть записаны в виде суммы двух полуреакций. В одной из них происходит присоединение электронов, в другой — их потеря.

Проведем следующий опыт. К подкисленному серной кислотой раствору манганата (VII) калия $KMnO_4$ прильем раствор нитрата (III) натрия $NaNO_2$:

$$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \text{или } MnO_4^- + NO_2^- + H^+ \longrightarrow$$

Происходит реакция — фиолетовый раствор MnO_4^- обесцвечивается.

Химический анализ показывает, что в результате реакции ионы MnO_4^- превращаются в ионы Mn^{2+}, а ионы NO_2^- — в ионы NO_3^-:

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+};\ NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$$

Составим уравнение полуреакции восстановления ионов MnO_4^- в ионы Mn^{2+} в кислой среде[1]:

$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Для соблюдения равенства зарядов в левую часть уравнения полуреакции необходимо добавить 5 моль электронов:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

Превращение ионов NO_2^- в ионы NO_3^- отвечает полуреакции окисления:

$$NO_2^- + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 2H^+$$

Чтобы уравнять заряды в левой части уравнения полуреакции, надо отнять 2 моль электронов:

$$NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} = NO_3^- + 2H^+$$

В окислительно-восстановительном процессе число молей приобретенных электронов должно равняться числу молей потерянных электронов:

$$+\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \\ NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} = NO_3^- + 2H^+ & 5 \end{array}$$
$$\overline{2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O}$$

Таким образом, уравнение проведенной реакции

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + \\ + 3H_2O$$

? 1. Оранжевая окраска подкисленного раствора дихромата (VI) калия $K_2Cr_2O_7$ при действии раствора сульфата (IV) натрия Na_2SO_3 изменяется на зеленую за счет образования ионов Cr^{3+}. Составьте ионное уравнение этой реакции.

2. Подкисленный раствор манганата (VII) калия $KMnO_4$ обесцвечивается при добавлении раствора сульфата (IV) натрия Na_2SO_3. Составьте уравнение этого процесса.

3. Составьте уравнение окисления в растворе сульфат (IV)-ионов SO_3^{2-} в сульфат (VI)-ионы SO_4^{2-} кислородом.

4. По мере пропускания сероводорода H_2S через подкисленный раствор манганата (VII) калия $KMnO_4$ окраска раствора исчезает и раствор мутнеет из-за образования элементарной серы. Составьте уравнение этой реакции.

§ 53. Направление окислительно-восстановительных реакций

Как вы знаете, о направлении химической реакции можно судить по изменению энергии Гиббса системы. Для реакции

---

[1] Если реакция проводится в кислой среде, в уравнении к реагентам или продуктам добавляют H^+ и H_2O. Для оснóвного раствора в уравнении добавляют OH^- и H_2O.

$$Cu^{2+}{}_{(р)} + Zn_{(к)} = Cu_{(к)} + Zn^{2+}{}_{(р)}$$

ΔG°_{298}, кДж/моль 65,6 0 0 —147,3

при стандартных условиях

$$\Delta G^\circ_{298} = -147{,}3 - 65{,}6 = -212{,}9 \text{ кДж}$$

Следовательно, в стандартных условиях реакция протекает в направлении окисления цинка и восстановления ионов меди. Это можно представить в виде двух полуреакций:

$$\text{окисление: } Zn_{(к)} - 2\bar{e} = Zn^{2+}{}_{(р)}, \quad \Delta G^\circ = -147{,}9 \text{ кДж}$$

$$\text{восстановление: } Cu^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e} = Cu_{(к)}, \quad \Delta G^\circ = -65{,}6 \text{ кДж}$$

Для количественной характеристики окислительно-восстановительной способности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, используют *электродные* (окислительно-восстановительные) *потенциалы* E. Значения потенциала выражают в вольтах (В). Взаимозависимость изменения энергии Гиббса и значения электродного потенциала E выражается уравнением

$$-\Delta G = nFE; \qquad -\Delta G\,(\text{Дж}) = 96\,485nE \ (\text{В}),$$

где $F = 96\,485$ Кл/моль — постоянная Фарадея; n — число молей, передаваемых в процессе электронов.

Для реакций, протекающих в стандартных условиях,

$$-\Delta G^\circ_{298} = nFE^\circ_{298}$$

Значения стандартного электродного потенциала E° (как и ΔG°) растворенных веществ относят к растворам с концентрацией 1 моль/л, а для газообразных веществ — к давлению $1{,}01 \cdot 10^5$ Па. В качестве стандартной принимают температуру 25 °C (298 K). Значения электродных потенциалов обычно берутся относительно системы

$$H^+{}_{(р)} + \bar{e}_{(р)} = 1/2H_{(г)}; \quad \Delta G^\circ_{298} = 0, \quad E^\circ_{298} = 0$$

Эта система называется *водородным электродом*.

Стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем приведены в таблице 9 приложения. В ряду этих систем убывающее значение отрицательного потенциала отвечает падению восстановительной и росту окислительной способности. Например, сравнение стандартных электродных потенциалов систем

$$Zn^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e}_{(р)} = Zn_{(к)}, \qquad E^\circ = -0{,}76 \text{ В}$$
$$Cu^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e}_{(р)} = Cu_{(к)}, \qquad E^\circ = +0{,}34 \text{ В}$$

показывает, что цинк более сильный восстановитель, чем медь, и, следовательно, будет вытеснять его из раствора, содержащего ионы Cu^{2+}:

$$Cu^{2+}{}_{(р)} + Zn_{(к)} = Cu_{(к)} + Zn^{2+}{}_{(р)}$$

Используем данные таблицы 9 приложения для выяснения, возможна ли химическая реакция при сливании подкисленного раствора манганата (VII) калия и раствора сульфата (IV) натрия. Для ответа на этот вопрос сравним электродные потенциалы полуреакций, протекающих в кислой среде:

$$MnO_4^-{}_{(р)} + 8H^+{}_{(р)} + 5\bar{e} = Mn^{2+}{}_{(р)} + 4H_2O_{(ж)},\quad E^\circ = 151\ В$$
$$SO_4^{2-}{}_{(р)} + 2H^+_{(р)} + 2\bar{e} = SO_3^{2-}{}_{(р)} + H_2O_{(ж)},\quad E^\circ = 0{,}22\ В$$

Согласно значениям электродных потенциалов рассматриваемая реакция возможна. При этом первая полуреакция должна играть роль окислителя, вторая полуреакция — играть роль восстановителя, т. е. протекать справа налево. Сложение полуреакций дает суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции

$$+\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} = SO_4^{2-} + 2H^+ & 5 \end{array}$$
$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

? 1. Обоснуйте возможность реакций при сливании растворов: а) $FeCl_3$ и KI; б) $KMnO_4$ и HCl; в) $KClO_3$ и HCl.

2. Обсудите возможность взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой. Составьте уравнение реакции.

3. По данным таблицы 9 приложения расположите металлы в электрохимический ряд напряжений.

4. Объясните опыты Г. Шталя (см. § 51) исходя из сопоставления электродных потенциалов серебра, меди, свинца, цинка.

§ 54. Гальванический элемент

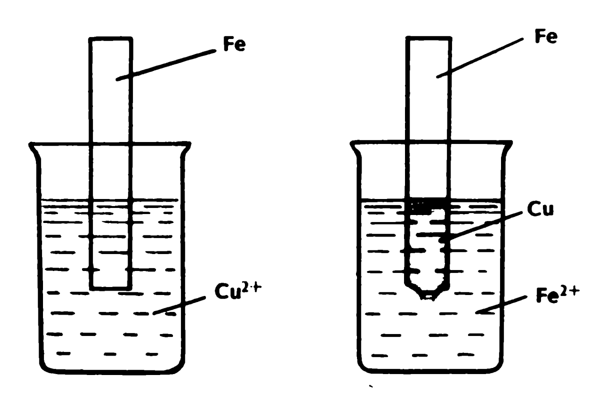
1. По учебникам химии и физики повторите материал, касающийся химических источников тока — гальванических элементов, аккумуляторов, топливных элементов. 2. Сравните химическую активность цинка, железа и меди, используя значения их электродных потенциалов.

Проведем известный вам опыт. В раствор сульфата меди (II) опустим железную пластинку (рис. 75). Мы видим, что на поверхности железа постепенно осаждается металлическая медь, а пластинка железа растворяется. Синяя окраска раствора постепенно ослабевает и исчезает. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что протекает химическая реакция, в которой железо играет роль восстановителя, а ион меди — окислителя:

$$+\begin{array}{l} Fe_{(к)} - 2\bar{e} = Fe^{2+}{}_{(р)} \\ Cu^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e} = Cu_{(к)} \end{array}$$
$$Cu^{2+}{}_{(р)} + Fe_{(к)} = Cu_{(к)} + Fe^{2+}{}_{(р)}$$

В процессе этой окислительно-восстановительной реакции переход электронов от атомов железа к ионам меди осуществляется при их непосредственном контакте.

Рис. 75. Взаимодействие железа и раствора сульфата меди (II). Окраска раствора постепенно бледнеет, а железная пластинка уменьшается; на ней появляется осадок меди.



Эту же реакцию можно осуществить в гальваническом элементе[1]. Как вы знаете, в гальваническом элементе процессы окисления и восстановления пространственно разделены (рис. 76). В два отдельных стакана нальем растворы $FeSO_4$ и $CuSO_4$ с концентрацией соли 1 моль/л. В стакан с раствором сульфата железа (II) опустим медную пластинку. Окислительно-восстановительный процесс начинается при замыкании цепи. Переход электронов осуществляется через проводник, соединяющий медный и железный электроды. Переход ионов раствора осуществляется через U-образную трубку, наполненную раствором соли. Тем самым электрическая цепь замыкается.

Напомним, что при работе гальванического элемента происходит переход электронов от восстановителя к аноду. От анода электроны движутся по внешней цепи к катоду. От катода электроны переходят к окислителю. В рассматриваемом гальваническом элементе железная пластинка — анод, медная — катод.

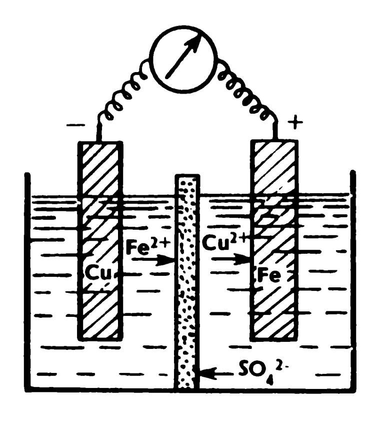


Рис. 76. Схема железо-медного гальванического элемента: электроны по внешней цепи переходят от Fe к Cu, анионы двигаются через пористую перегородку. Железная пластина разрушается, на медной пластине выделяется медь.

---

[1] Гальвано... (от имени итальянского физика Гальвани) означает «отношение к гальваническому току».

На аноде атомы железа теряют электроны:

$$Fe_{(к)} - 2\bar{e} = Fe^{2+}{}_{(р)}$$

Происходит процесс окисления.

На катоде ионы меди приобретают электроны:

$$Cu^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e} = Cu_{(к)}$$

Происходит процесс восстановления.

Окислительно-восстановительный процесс в гальваническом элементе выражается суммарным уравнением

$$+\begin{array}{l} Fe_{(к)} - 2\bar{e} = Fe^{2+}{}_{(р)} \\ Cu^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e} = Cu_{(к)} \\ \hline Cu^{2+}{}_{(р)} + Fe_{(к)} = Cu_{(к)} + Fe^{2+}{}_{(р)} \end{array}$$

Вычислим электродвижущую силу гальванического элемента исходя из значений электродных потенциалов катода и анода. Выпишем из таблицы 9 стандартные электродные потенциалы железа и меди:

$$Fe^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e} = Fe_{(к)},\quad E^\circ = -0{,}44\ В \text{ или } E^\circ{}_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44\ В$$
$$Cu^{2+}{}_{(р)} + 2\bar{e} = Cu_{(к)},\quad E^\circ = +0{,}34\ W \text{ или } E^\circ{}_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34\ В$$

Тогда электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента составит:

$$E^\circ_{элемента} = E^\circ_{катода} - E^\circ_{анода} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}$$

$$E^\circ_{элемента} = 0{,}34\ В - (-0{,}44\ В) = 0{,}78\ В$$

Электроны по внешней цепи гальванического элемента переходят от металла с отрицательным потенциалом к металлу с положительным потенциалом.

? 1. Нарисуйте схему гальванического элемента с медным и цинковым электродами, опущенными в 1 *M*[1] растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ соответственно. Стаканы соединены солевым мостиком. Что произойдет при соединении электродов металлическим проводником? Укажите катод и анод. Какая реакция лежит в основе этого гальванического элемента? Какова его электродвижущая сила при стандартных условиях? Укажите направление движения электронов и ионов.

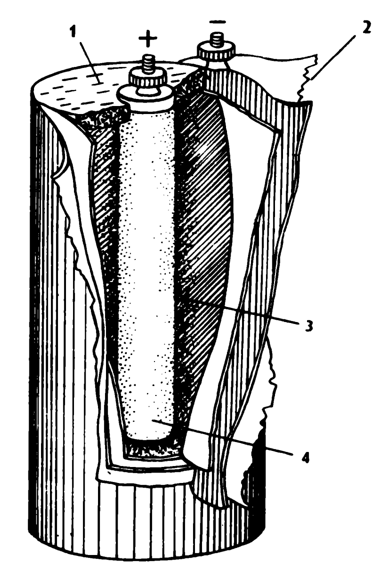
2. Вычислите ЭДС (стандартные условия) гальванического элемента, на электродах которого протекают следующие окислительно-восстановительные процессы:

$$Co^{3+}{}_{(р)} + 1\bar{e} = Co^{2+}{}_{(р)},\quad E^\circ = 1{,}808\ В$$
$$Fe^{2+}{}_{(р)} - 1\bar{e} = Fe^{3+}{}_{(р)},\quad E^\circ = 0{,}771\ В$$

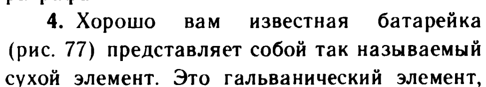
3. В одном стакане содержится раствор $KMnO_4$ и H_2SO_4, в другом стакане — раствор Na_2SO_3. Стаканы соединены солевым мостиком. В каждый

[1] 1 *M* (т. е. одномолярный) означает, что концентрация раствора 1 моль/л.

Рис. 77. Сухой гальванический элемент: *1* — оболочка, *2* — цинковый цилиндр, *3* — электролит — влажная паста, *4* — графитовый стержень.



раствор погружена платиновая пластинка, которая не вступает в реакцию с раствором. При соединении электродов проводником возникает электрический ток. Укажите, за счет каких реакций на аноде и катоде возникает электрический ток. Вычислите ЭДС этого гальванического элемента для стандартных условий. При ответе воспользуйтесь данными таблицы 9. Если вы затрудняетесь с ответом, обратитесь к материалу предыдущего параграфа.



4. Хорошо вам известная батарейка (рис. 77) представляет собой так называемый сухой элемент. Это гальванический элемент, в котором катодом является графитовый стержень, анодом — цинковая оболочка батарейки (см. рис. 77). Электролит представляет собой влажную пасту из хлорида аммония, оксида марганца (IV) и угля. Графитовый электрод погружен в эту пасту. В сухом элементе протекают следующие полуреакции:

на аноде: $Zn_{(т)} - 2\bar{e} = Zn^{2+}{}_{(р)}$

на катоде: $2MnO_{2(т)} + 2NH_4^+{}_{(р)} + 2\bar{e} = Mn_2O_{3(т)} + 2NH_{3(р)} + H_2O_{(ж)}$

Напряжение сухого элемента 1,5 В. Составьте суммарное уравнение окислительно-восстановительного процесса, протекающего при работе сухого элемента. а) Укажите окислитель и восстановитель, приведите схему изменения степеней окисления элементов. б) Назовите области применения сухих элементов. в) Почему на батарейке указывается срок ее хранения? Чем вызвано это ограничение?

§ 55. Топливный элемент

Каков тепловой эффект реакции горения: а) водорода; б) углерода; в) метана? Для каких целей и где применяются эти реакции?

Топливный элемент — это гальванический элемент, в который непрерывно подаются реагенты и удаляются продукты взаимодействия (рис. 78). Рассмотрим принцип действия водородно-кислородного топливного элемента. В нем в электрическую энергию превращается энергия химической реакции

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}$$

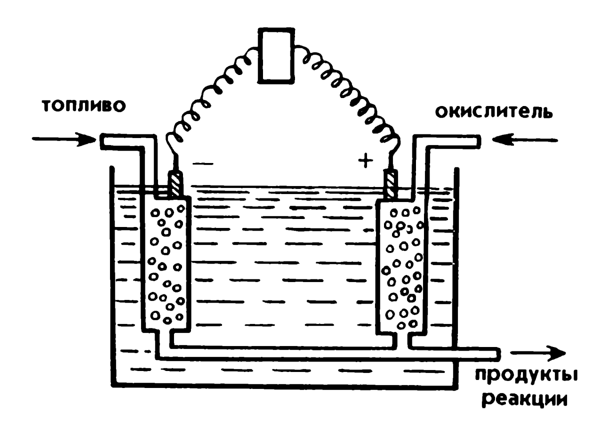


Рис. 78. Схема топливного элемента: на аноде окисляется топливо, на катоде — восстанавливается окислитель за счет электронов, переходящих по внешней цепи.

Эта суммарная реакция в топливном элементе осуществляется по стадиям на его электродах.

В водородно-кислородном топливном элементе электродами являются полые пористые трубки из спрессованного угля и порошка платины. (Платина здесь играет роль катализатора.) Электроды опущены в концентрированный раствор щелочи (ионопроводящий электролит). На один из электродов подается топливо — водород, на другой — окислитель — кислород.

На аноде происходит окисление водорода:

$$2H_{2(г)} + 4OH^-_{(р)} - 4\bar{e} = 4H_2O_{(ж)}$$

Освободившиеся электроны по внешней цепи переходят на катод.

На катоде за счет этих электронов происходит восстановление кислорода:

$$O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 4\bar{e} = 4OH^-_{(р)}$$

Таким образом, суммарная реакция, осуществляемая на электродах, описывается уравнением

$$+\begin{array}{l} 2H_{2(г)} + 4OH^-_{(р)} - 4\bar{e} = 4H_2O_{(ж)} \\ O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 4\bar{e} = 4OH^-_{(р)} \\ \hline 2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)} \end{array}$$

Образующуюся воду удаляют из топливного элемента.

Водородно-кислородный топливный элемент используется в космических кораблях. Кроме обеспечения энергией, он является источником воды.

Прямое преобразование химической энергии в электрическую — одна из важнейших проблем человечества. Сегодня электрическая энергия получается в основном при сжигании естественных энергоносителей (уголь, нефть, природный газ). Запасы этих источников на Земле значительны, но исчерпаемы. Расходовать их надо экономно. При этом коэффициент полезного дей-

ствия традиционных путей преобразования химической энергии в электрическую составляет лишь 40%. Ведь химическую энергию сначала превращают в тепловую, затем — в механическую и только потом — в электрическую. При превращении энергии из одной формы в другую неизбежны ее потери. Кроме того, при этом происходит тепловое загрязнение окружающей среды.

Пока топливные элементы очень дороги для широкого использования. Ведутся исследования по созданию топливных элементов, в которых реагентами являются традиционные виды топлива (углеводороды, каменный уголь).

? 1. Предполагают, что КПД промышленных топливных элементов должен существенно (почти вдвое) превосходить КПД двигателей внутреннего сгорания, паровых и газовых турбин (КПД 40%). Как вы думаете, чем это обусловлено?

2. В развитых странах на химические производства расходуется одна треть всей энергии, потребляемой промышленностью, или одна четверть всех энергозатрат. Приведите примеры наиболее энергоемких химических производств.

§ 56. Аккумулятор

1. Что вам известно об аккумуляторах и их применении? 2. Сравните знак ΔG°_{298} реакций:

а) $Pb_{(т)} + PbO_{2(т)} + 2H_2SO_{4(р)} = 2PbSO_{4(т)} + 2H_2O_{(ж)}$; $\Delta G < 0$

б) $2PbSO_{4(т)} + 2H_2O_{(ж)} = Pb_{(т)} + PbO_{2(т)} + 2H_2SO_{4(р)}$, $\Delta G > 0$

Какой из этих процессов может протекать: а) самопроизвольно; б) несамопроизвольно (т. е. при затрате энергии)?

Аккумулятор — гальванический элемент, в котором электрическая энергия преобразуется в химическую, а по мере необходимости аккумулированная химическая энергия преобразуется в электрическую энергию.

Рассмотрим принцип действия свинцового аккумулятора. Электродами в аккумуляторе являются свинец (анод) и оксид свинца (IV), впрессованный в свинцовую решетку (катод). Электроды опущены в серную кислоту (рис. 79).

Аккумулятор является источником тока за счет следующих реакций. На аноде свинец окисляется:

$$Pb_{(т)} + SO_4^{2-}{}_{(р)} - 2\bar{e} = PbSO_{4(т)}$$

Теряемые свинцом электроны по внешней цепи переходят к катоду. На катоде оксид свинца (IV) восстанавливается:

$$PbO_{2(т)} + 4H^+{}_{(р)} + SO_4^{2-}{}_{(р)} + 2\bar{e} = PbSO_{4(т)} + 2H_2O_{(ж)}$$

Суммарный процесс выражается уравнением

$$Pb_{(т)} + PbO_{2(т)} + 4H^+{}_{(р)} + 2SO_4^{2-}{}_{(р)} = 2PbSO_{4(т)} + 2H_2O$$

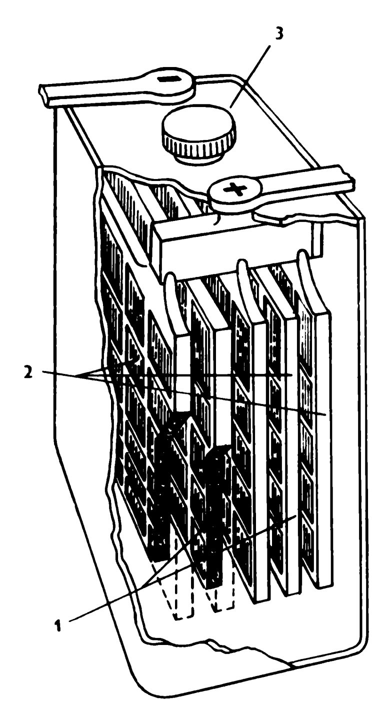


Рис. 79. Свинцовый аккумулятор: 1 — свинец, 2 — оксид свинца (IV), 3 — отверстие для добавления электролита — серной кислоты.

В процессе разрядки аккумулятора расходуется серная кислота, так как на обоих электродах образуется $PbSO_4$. Поэтому через некоторое время аккумулятор нуждается в перезарядке.

Для перезарядки используется внешний источник тока. Поэтому электродные реакции протекают в обратном направлении. Следовательно, зарядку аккумулятора можно представить суммарным уравнением

$$2PbSO_{4(т)} + 2H_2O_{(ж)} = $$
$$= Pb_{(т)} + PbO_{2(т)} + 4H^+_{(р)} + 2SO_4^{2-}{}_{(р)}$$

В результате перезарядки $PbSO_4$ превращается в Pb на одном электроде и в PbO_2 на другом электроде. При этом образуется серная кислота.

Свинцовый аккумулятор используется в автомобилях для запуска двигателя. Обычно применяются блоки электрических батарей, соединенных последовательно.

1. Какой из химических элементов изменяет свою степень окисления при работе свинцового аккумулятора? Составьте схему изменения его степеней окисления при: а) разрядке; б) зарядке аккумулятора. Какая из этих схем свидетельствует о самопроизвольности процесса, а какая — о его несамопроизвольности протекания?

2. Как вы думаете, почему автомобилисты время от времени проверяют плотность серной кислоты в свинцовом аккумуляторе? Каким прибором проверяется плотность серной кислоты в свинцовом аккумуляторе? Каким прибором проверяется плотность раствора?

3. Как вы прокомментируете утверждение: «Аккумуляторы — хранители электрической энергии в виде химической»?

4. Кроме свинцовых или кислотных аккумуляторов, широко применяют щелочные аккумуляторы. К последним относится никель-кадмиевая перезаряжаемая батарея. Ее используют в бытовых приборах, переносных вычислительных устройствах. При разрядке протекают следующие процессы:

на аноде: $Cd_{(т)} + 2OH^-_{(р)} - 2\bar{e} = Cd(OH)_{2(т)}$

на катоде: $NiO_{2(т)} + 2H_2O_{(ж)} + 2\bar{e} = Ni(OH)_{2(т)} + 2OH^-_{(р)}$

а) Какая из этих электродных реакций является окислительным процессом, а какая — восстановительным? б) Составьте суммарное уравнение, показывающее разрядку никель-кадмиевого щелочного аккумулятора. в) Составьте уравнение процесса зарядки этого аккумулятора. г) У каких элементов изменяется степень окисления в процессах зарядки и разрядки никель-кадмиевого щелочного аккумулятора? Составьте схемы изменения степеней окисления элементов.

§ 57. Электролиз воды

Из таблицы приложения выпишите уравнения и значения электродного потенциала для процессов: а) окисления воды; б) восстановления воды.

Обсудим следующий опыт. В U-образную трубку (рис. 80) налит разбавленный раствор Na_2SO_4 и добавлен индикатор — лакмус (фиолетовый цвет). В раствор опущены платиновые электроды. При включении тока начинается электролиз. На катоде выделяется водород, на аноде — кислород. При этом в растворе около анода лакмус приобретает красный цвет, у катода — синий. Какие процессы обусловливают эти наблюдения? Они свидетельствуют о том, что у катода концентрируются ионы OH^-, а у анода — ионы H^+. Все это означает, что на катоде молекулы воды восстанавливаются, а на аноде окисляются. Обратимся к таблице приложения. Восстановлению воды на катоде отвечает процесс:

$$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$$

Окислению воды на аноде отвечает процесс:

$$2H_2O - 4\bar{e} = 4H^+ + O_2$$

Суммируя эти уравнения, получим

$$+\begin{array}{l|l} 2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^- & 2 \\ 2H_2O - 4\bar{e} = 4H^+ + O_2 & 1 \\ \hline 6H_2O = 2H_2 + O_2 + 4H^+ + 4OH^- & \end{array}$$

Образовавшиеся ионы H^+ и OH^- образуют воду:

$$4H^+ + 2OH^- = 2H_2O$$

Электролиз воды отражает суммарное уравнение

$$4H_2O = 2H_2 + O_2$$

Электролиз воды — один из промышленных способов получения водорода и кислорода.

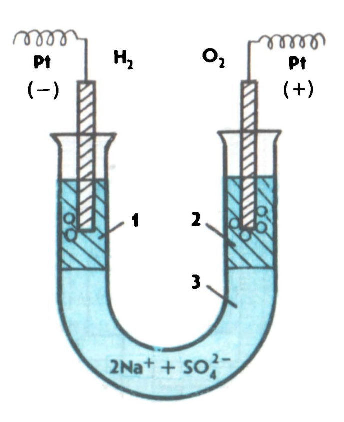


Рис. 80. Электролиз воды. При включении тока у анода лакмус приобретает красную окраску, у катода — синюю.

? 1. При получении кислорода и водорода электролизом к воде добавляют Na_2SO_4 или NaOH. Как вы думаете, какую роль играют эти добавки? Будут ли они участвовать в окислительно-восстановительных процессах? В обоснование ответа сравните электродные потенциалы окисления и восстановления молекул воды, ионов Na^+, OH^- и SO_4^{2-}.

2. Какой объем водорода и кислорода образуется при электролитическом разложении 1 л воды (нормальные условия)?

3. Вода очень слабый электролит. Так, при 25 °С из $5 \cdot 10^9$ молекул электролитической диссоциации подвергается 1 молекула. Какова степень электролитической диссоциации воды при 25 °С?

4. Объясните, какие процессы протекают при электролизе водного раствора иодида калия в электролизере с угольными электродами по следующим экспериментальным наблюдениям. При электролизе на катоде выделяется газ без цвета и запаха. Если в пространство около катода внести фенолфталеин, то раствор приобретает малиновую окраску. Около анода раствор окрашивается в буро-фиолетовый цвет. Если в это пространство внести раствор крахмала, то буро-фиолетовый цвет изменяется на синий. Сделанные выводы о происходящих электрохимических процессах подтвердите значениями их электродных потенциалов.

Электрохимические методы получения химических веществ (Упражнения)

Процессы электрохимического окисления и восстановления на электродах при электролизе расплавов и растворов соединений широко используются для получения неметаллов, металлов и других разнообразных веществ. Вы знаете, что восстановительное и окислительное действие электрического тока значительно сильнее, чем действие веществ — химических окислителей и восстановителей. Электрохимическим (анодным) окислением получают активные неметаллы (сильные окислители) — фтор и хлор. Электрохимическим (катодным) восстановлением получают такие активные металлы (сильные восстановители), как щелочные и щелочно-земельные металлы, магний, алюминий.

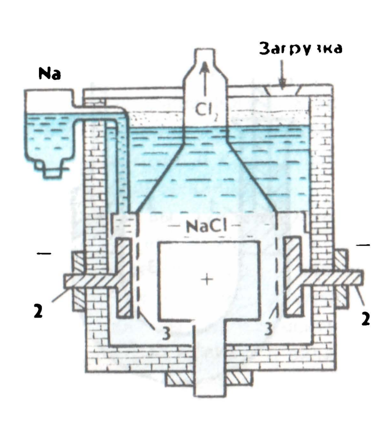


Рис. 81. При электролизе расплава хлорида натрия на катоде выделяется натрий, на аноде — хлор.

1. На рисунке 81 показан электролизер для промышленного получения натрия. а) Составьте уравнения реакций, происходящих на электродах. б) По рисунку 81 воссоздайте технологическую схему получения натрия и хлора при электролизе расплава NaCl. в) Отметьте

конструкцию электролизера, препятствующую контакту образующихся продуктов (Na и Cl_2) и контакту натрия с воздухом.

2. При электролизе водного раствора хлорида натрия на одном из электродов выделяется хлор, на другом — водород. В результате электролиза образуется щелочь. Опишите реакции, протекающие на электродах.

3. Электрохимическое восстановление-окисление применяют для рафинирования (очистки) металлов, полученных другими способами. Для этого в качестве анода используют «сырой» металл, а в качестве электролита берут соответствующую соль этого металла.

Опишите электрохимические процессы при электролизе раствора сульфата цинка, если в качестве электродов используют цинк.

4. Для защиты металлических изделий от коррозии и механического износа или для декоративной отделки на их поверхность наносят гальванические покрытия. Роль катода играет металлическое изделие. Роль анода играет металл, которым покрывают изделие. Электролитом служит раствор соли осаждаемого металла. Нанесение металлических покрытий на изделия электролитическим осаждением называется *гальваностегией*.

Какие процессы протекают на электродах при меднении, если электролитом является раствор сульфата меди (II)?

5. Приведите примеры металлических изделий, подвергнутых электрохимическому: а) хромированию; б) золочению; в) никелированию.

6. Обоснуйте, какие катодные и анодные реакции должны протекать при электролизе: а) расплава гидроксида калия; б) водного раствора гидроксида калия; в) расплава хлорида алюминия; г) водного раствора хлорида алюминия.

Лабораторное занятие 10
Реакции с изменением степеней окисления элементов

Опыт 1. **Сравнение химической активности железа и меди.** Предварительно обезжиренную и протравленную в соляной кислоте железную пластинку опустите в 1 *M* раствор сульфата меди (II). Спустя некоторое время выньте пластинку из раствора. Объясните, почему внешний вид пластинки изменился. Составьте уравнения реакций. В обоснование ответа приведите значения электродных потенциалов железа и меди.

Опыт 2. **Гальванический элемент.** В два стакана налейте равные объемы 1 *M* растворов сульфата цинка (II) и сульфата меди (II). Растворы соедините жидкостным мостиком, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. Пластинки меди и цинка присоедините к гальванометру. Опустите пластинку цинка в раствор сульфата цинка (II), а пластинку меди — в раствор сульфата меди (II). Почему откло-

няется стрелка гальванометра? Укажите направление перехода электронов во внешней цепи, а ионов — во внутренней цепи.

Обоснуйте окислительно-восстановительный процесс, используя электродные потенциалы меди и цинка. Вычислите ЭДС гальванического элемента для стандартных условий.

Опыт 3. **Восстановление соединений железа (III) соединениями олова (II).** К раствору роданида калия KCNS прибавьте раствор соли железа (III). Отметьте цвет раствора. К раствору прилейте по каплям до полного его обесцвечивания раствор хлорида олова (II). Примите во внимание, что при окислительно-восстановительном процессе ионы Sn(II) превращаются в ионы Sn(IV). В каком направлении и почему происходит сдвиг равновесия?

$$Fe^{3+} + 3CNS^- \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$$

Опыт 4. **Окислительные свойства оксоманганата (VII) калия в различных средах.** В три пробирки налейте раствор оксоманганата (VII) калия $KMnO_4$. В одну из пробирок добавьте разбавленную серную кислоту, в другую — концентрированный раствор щелочи. Затем в каждую из пробирок прибавьте раствор оксосульфата (IV) натрия Na_2SO_3. Объясните наблюдаемое, имея в виду образование в кислой среде ионов Mn^{2+}, в нейтральной — осадка MnO_2, в щелочной — ионов MnO_4^{2-}. Запишите уравнения реакций наблюдаемых процессов.

Опыт 5. **Электрохимическое окисление-восстановление. Электролиз раствора иодида калия.** В электролизер с раствором KI опустите угольные электроды. Электроды присоедините к источнику постоянного тока. После начала электролиза в околокатодное пространство прилейте несколько капель фенолфталеина. Объясните изменение цвета раствора около катода и анода. В обоснование ответа: а) приведите уравнения соответствующих реакций на катоде и аноде; б) сравните значения стандартных потенциалов соответствующих реакций.

Опыт 6. **Химические превращения меди.** Экспериментально осуществите следующие превращения: $Cu \longrightarrow CuO \longrightarrow CuCl_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Прежде чем начать эксперимент, обсудите план его проведения с учителем.

§ 58. Коррозия металлов

По учебнику «Химия-9» повторите параграфы, посвященные коррозии металлов и защите от нее. 1. Почему металлы и металлические сплавы подвергаются коррозии? Сравните способность к коррозии железа, алюминия и золота. 2. Приведите примеры: а) газовой коррозии; б) электрохимической коррозии. 3. Какие вы знаете методы борьбы с коррозией?

Коррозия металлов — это окислительно-восстановительный процесс, приводящий к разрушению металла. На поверхности металла имеются включения примесей, вмятины, царапины. Это

придает поверхности химическую неоднородность (рис. 82). Поэтому, если металлическое изделие контактирует с электролитом, создаются условия для возникновения множества микрогальванических элементов. Одни участки поверхности играют роль анодов, другие — роль катодов. Анодные участки поверхности металлического изделия разрушаются. Происходит коррозия металла.

Рис. 82. Поверхность металла имеет неоднородную структуру: *1* — отдельные кристаллики металла; *2* — примеси, *3* — трещины в металле, *4* — оксидная пленка, *5* — поры в пленке, *6* — раствор.

Рассмотрим атмосферную коррозию железа. На поверхности металлического изделия всегда имеется пленка влаги за счет конденсации водяных паров. Пленка влаги является электролитом, так как в ней растворяются имеющиеся в атмосфере газы:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-;$$
$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$$

Коррозионный процесс включает:

а) анодное окисление железа:

$$Fe_{(т)} - 2\bar{e} = Fe^{2+}{}_{(р)},\ E^\circ = -0{,}44\ В$$

б) катодное восстановление ионов водорода или молекул кислорода:

$$2H^+{}_{(р)} + 2\bar{e} = H_{2(г)},\ E^\circ = 0$$
$$O_{2(г)} + 4H^+{}_{(р)} + 4\bar{e} = 2H_2O_{(ж)},\ E^\circ = 1{,}23\ В$$

В дальнейшем происходит образование гидроксида железа (II)

$$Fe^{2+}{}_{(р)} + 2OH^-{}_{(р)} = Fe(OH)_{2(т)}$$

и его окисление:

$$4Fe(OH)_{2(т)} + O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} = 4Fe(OH)_{3(т)}$$
$$2Fe(OH)_{3(т)} + (n-3)H_2O_{(ж)} = Fe_2O_3 \cdot nH_2O_{(т)}$$

Продукт атмосферной коррозии железа — ржавчина. Ее состав можно выразить формулой $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Проблема коррозии металлов — одна из важнейших технических проблем, стоящих перед человечеством. Ежегодно коррозия причиняет огромные убытки не только из-за потери металла, но еще в большей степени от разрушения производственных сооружений и затрат на их восстановление.

Существуют различные способы защиты железных изделий от атмосферной коррозии. Это окраска поверхности изделия, нанесение эмали, покрытие химически более устойчивым металлом.

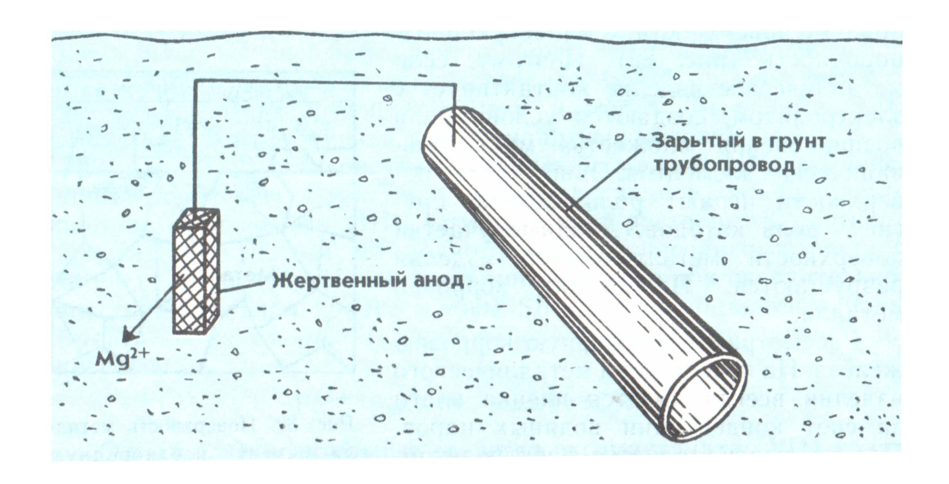


Рис. 83. Катодная защита от коррозии трубопровода: анод (жертвенный металл) — магний.

Очень эффективным способом предотвращения коррозии железа является *катодная защита* (рис. 83). Суть ее заключается в создании электрохимического элемента. В нем роль катода играет железо, а анода — металл, который химически активнее железа. Катодная защита применяется для защиты от разрушения корпусов судов и корабельных винтов в морской воде, трубопроводов и емкостей под землей.

? 1. Обоснуйте термодинамическую возможность приведенных в тексте параграфа анодных и катодных процессов исходя из значений их стандартных электродных потенциалов.

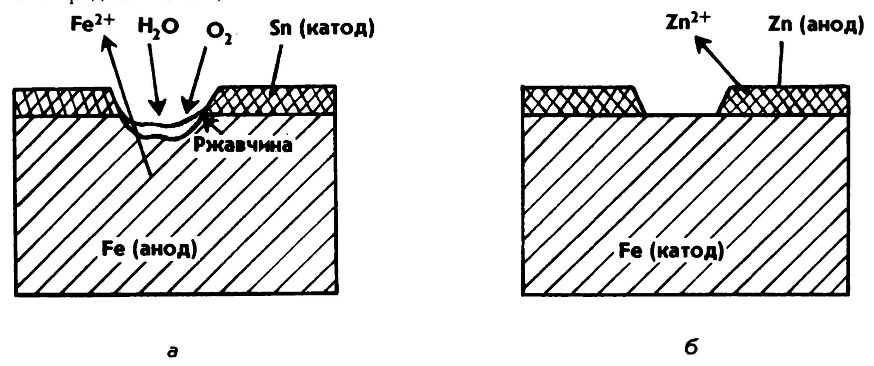


Рис. 84. Электродные процессы при нарушении покрытия железа: *а* — оловом, *б* — цинком. При нарушении целостности оловянного покрытия железо быстро ржавеет, в оцинкованном железе корродирует цинк.

2. В зимнее время для того, чтобы расплавить лед, улицы посыпают поваренной солью. Почему это приводит к резкому усилению коррозии автомобилей?

3. По рисунку 83 объясните катодную защиту металлического трубопровода.

4. Оцинкованное железное ведро, если даже на нем имеются царапины, не ржавеет. В то время как при нарушении целостности оловянного покрытия луженое железо консервной банки ржавеет очень быстро. Объясните эти наблюдения, используя рисунок 84.

5. Объясните экспериментальные данные, приведенные на рисунке 85. Почему разные примеси по-разному влияют на скорость коррозии металла?

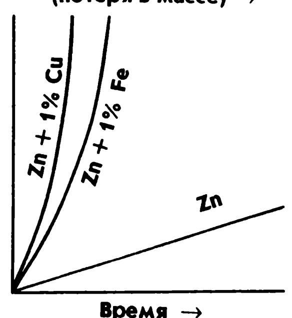


Рис. 85. Влияние примесей на скорость растворения цинка в разбавленной серной кислоте.

Лабораторное занятие 11
Коррозия и защита металлов от коррозии

Опыт 1. **Действие микрогальванических элементов.** В две пробирки положите по грануле цинка примерно одинакового размера и прилейте разбавленную серную кислоту. Обратите внимание на скорость протекающей реакции. В одну из пробирок добавьте 1—2 капли раствора сульфата меди. Что наблюдаете? Дайте объяснение.

К грануле цинка в другой пробирке прикоснитесь медной проволокой. Как это влияет на скорость реакции? На каком металле выделяется газ? Объясните наблюдаемое. Покажите с помощью уравнений реакций происходящие химические процессы.

Опыт 2. **Протекторная защита.** Расплавьте гранулу цинка и опустите в расплав на некоторое время железную проволоку, кончик которой тщательно зачистите шкуркой. На кончике проволоки осаждается цинк.

Железную проволоку, а также железную проволоку с осажденным на ней цинком поместите в 10%-ный раствор серной кислоты. Наблюдайте, что происходит спустя 10—20 мин. Объясните наблюдаемое.

Опыт 3. **Ингибиторы коррозии.** В две пробирки налейте 1,5—2 мл соляной кислоты и в одну из пробирок опустите $^1/_2$ таблетки уротропина. Затем в каждую пробирку внесите тщательно очищенные железные проволочки. Сравните скорость реакции в присутствии и в отсутствие уротропина. Объясните наблюдаемое.

Опыт 4. **Оксидирование стали.** Очистите наждачной бумагой две стальные пластинки. Одну из них нагрейте в пламени горелки до появления цветов побежалости, т. е. появления оксидной

пленки. Нанесите каплю раствора сульфата меди (II) на оксидированный и неоксидированный образцы. По скорости появления темного пятна на образцах оцените защитные свойства оксидной пленки. Составьте уравнения реакций.

После изучения этой главы вы должны уметь:

опознавать реакции с изменением степени окисления элементов. Различать в них: а) окислитель; б) восстановитель;

составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя степени окисления элементов;

составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, пользуясь методом полуреакций;

использовать значения электродных потенциалов полуреакций для предсказания возможности и направления химической реакции;

обосновывать положение металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов;

описывать действие гальванического элемента;

объяснять действие топливных элементов и перспективы их использования;

обосновывать реакции, происходящие при зарядке и разрядке аккумулятора;

на конкретных примерах раскрывать сущность электрохимического способа получения неметаллов, металлов, щелочей;

описывать коррозию железа и методы защиты железных изделий от коррозии.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

«Термодинамическая виза» на процесс в виде неравенства $\Delta G<0$ совершенно не затрагивает вопроса о его механизме, а потому и о его темпе.

М. Х. Карапетьянц

...Молекулярная система... переходит... из одного состояния равновесия... в другое через все возможные промежуточные стадии, но наиболее экономически выгодный переход энергии будет осуществляться более часто.

Генри Эйринг

В этом разделе мы рассмотрим основные понятия химической кинетики. Скорость химической реакции. Активированный комплекс. Энергия активации. Энтропия активации. Механизм химических реакций. Катализ. Управление скоростью процесса.

§ 59. Скорость химической реакции

По учебнику «Физика-9» повторите понятия: средняя скорость движения, мгновенная скорость движения.

Вы знаете, что о принципиальной возможности осуществления химического процесса в данных условиях судят по изменению энергии Гиббса системы (суммарному действию энтальпийного и энтропийного факторов): $\Delta G<0$; $\Delta H-T\Delta S<0$. Однако оно ничего не говорит о реальной возможности реакции. Например, реакция оксида азота (II) с кислородом

$$2NO_{(г)}+O_{2(г)}=2H_2O_{(г)},\ \Delta G^\circ_{298}=-70\ кДж$$

проходит при комнатной температуре. Ее легко наблюдать в лаборатории по появлению окраски («лисий хвост»): бесцветный газ NO превращается в газ бурого цвета NO_2.
А реакция

$$2H_{2(г)}+O_{2(г)}=2H_2O_{(г)},\quad \Delta G^\circ_{298}=-458\ кДж$$

в обычных условиях не протекает, хотя и характеризуется более значительным уменьшением энергии Гиббса. Смесь водорода с кислородом сохраняется при комнатной температуре без видимого взаимодействия очень долгое время. Но при 700 °С реакция протекает практически мгновенно, со взрывом. Недаром смесь этих газов называют гремучей.

Как вам известно, существуют реакции гомогенные и гетерогенные. Гомогенные реакции протекают в однородной среде, например в смеси газов. Гетерогенные реакции идут на поверхности соприкосновения твердого вещества и газа, твердого вещества и жидкости и т. д.

Для управления химическим процессом необходимо знать закономерности его протекания во времени, т. е. его скорость. Скорость и механизм химических превращений изучает раздел химии — *химическая кинетика.*

Скорость реакции характеризуют изменением концентрации одного из исходных веществ или конечных продуктов в единицу времени. Допустим, в моменты времени τ_1 и τ_2 концентрации одного из исходных веществ были равны c_1 и c_2. Тогда средняя скорость реакции $\bar{v}$ в интервале времени $\tau_1 - \tau_2$ можно выразить так:

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Поскольку речь идет об убыли концентрации исходного вещества, изменение концентрации берется со знаком минус ($\Delta c < 0$). Если скорость оценить увеличением концентрации одного из продуктов реакции, то изменение ($\Delta c > 0$) берется со знаком плюс.

? 1. Вспомните определение средней и мгновенной скорости движения, приводимое в курсе физики. Сформулируйте определения: а) средней скорости химической реакции; б) мгновенной скорости химической реакции.

2. Из известных реакций самая быстрая реакция протекает в 10^{10} раз быстрее, чем самая медленная. Приведите примеры реакций, протекающих: а) практически мгновенно; б) в течение тысячелетий.

3. Приведите примеры гомогенной и гетерогенной реакций.

4. О скорости реакции можно судить по скорости изменения окраски, электрической проводимости, давления, объема системы и др. Приведите примеры химических процессов, о скорости которых можно судить по скорости изменения перечисленных признаков реакции.

§ 60. Энергия активации

1. В чем сущность химической реакции? 2. Почему скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ? 3. Почему при нагревании скорость химической реакции резко возрастает?

Рассмотрим взаимодействие газообразных веществ, состоящих из молекул A_2 и B_2:

$$A_{2(г)} + B_{2(г)} = 2AB_{(г)}$$

Вы знаете, что при химической реакции происходит перегруппировка атомов. Это сопровождается разрывом химических связей в исходных веществах и образованием химических связей в про-

дуктах реакции. Чтобы произошла химическая реакция, реагирующие молекулы должны столкнуться и образовать так называемый *активированный комплекс:*

$$\begin{array}{ccccc} A & B & A\cdots B & & A-B \\ \vert + \vert & \longrightarrow & \vdots \quad \vdots & \longrightarrow & + \\ A & B & A\cdots B & & A-B \end{array}$$

активированный комплекс

В активированном комплексе происходит перераспределение электронной плотности. Химические связи А—В начинают образовываться одновременно с разрывом химических связей А—А и В—В. Активированный комплекс существует очень короткое время (порядка 10^{-13} с). Его распад приводит к образованию продуктов реакции:

$$A_{2(г)} + B_{2(г)} \longrightarrow A_2 \ldots B_2 \longrightarrow 2AB_{(г)}$$

активированный комплекс

Вероятность того, что при столкновении молекул образуется активированный комплекс и произойдет реакция, зависит от энергии сталкивающихся молекул. Реагируют те из них, энергия которых для этого достаточна. Такие молекулы называются *активными*. Энергию, необходимую для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называют *энергией активации*; ее обозначают E_a.

Энергетические изменения в реагирующей системе можно представить схемой, которая изображена на рисунке 86. Здесь ось абсцисс характеризует ход реакции:

[исходное состояние] ⟶ [переходное состояние] ⟶ [конечное состояние]

По оси ординат отложена энтальпия системы. Энтальпия исходного состояния $H_{нач}$, конечного — $H_{кон}$. Разность энтальпий конечного и начального состояний равна энтальпии (тепловому эффекту) реакции:

$$H_{кон} - H_{нач} = \Delta H$$

Энергия активации E_a характеризует энергетическое состояние активированного комплекса $A_2 \ldots B_2$.

Образно энергию активации можно представить как своеобразный энергетический барьер, который отде-

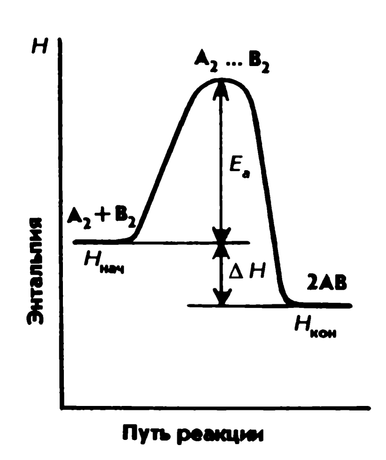


Рис. 86. Энергетическая схема хода реакции: ΔH — тепловой эффект реакции, E_a — энергия активации, $A_2 \cdots B_2$ — активированный комплекс.

ляет исходные вещества от продуктов реакции. Энергетический барьер ограничивает протекание реакции. Его могут преодолеть лишь наиболее активные молекулы. Поэтому многие в принципе возможные реакции ($\Delta G < 0$) в обычных условиях не происходят.

Кроме энергии активации, важным условием осуществления реакции является определенная ориентация молекул в момент столкновения. Рассмотрим два способа столкновения молекул:

$$\begin{matrix} A & & B \\ | & + & | \\ A & & B \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} A \\ | \\ A \end{matrix} + B{-}B$$

Допустим, для образования активированного комплекса наиболее благоприятен первый вариант столкновения молекул. Тогда при втором варианте ориентации молекул при столкновении вероятность образования активированного комплекса весьма незначительна.

Таким образом, далеко не каждое столкновение реагирующих частиц может привести к образованию активированного комплекса и к их химическому взаимодействию. Чтобы произошла химическая реакция, реагирующие частицы должны иметь достаточную энергию и надлежащую ориентацию при столкновении. От этого зависит скорость реакции. Так, в газовой смеси H_2 и I_2 при обычной температуре и давлении только одно из каждых 10^{13} столкновений молекул оказывается эффективным для образования активированного комплекса. Поэтому реакция между H_2 и I_2

$$H_{2(г)} + I_{2(г)} = 2HI_{(г)}$$

протекает крайне медленно.

Механизм гетерогенных реакций много сложнее механизма гомогенных реакций. Скорость гетерогенной реакции, например между газом и твердым веществом, зависит от частоты соударений молекул газа с твердым веществом на единицу площади его поверхности.

? 1. Укажите, какие из перечисленных ниже процессов относятся к гомогенным, какие — к гетерогенным: коррозия металлов, горение бензина, растворение иода в спирте, синтез аммиака, получение водорода в аппарате Киппа, реакция нейтрализации, образование оксида азота (II) в атмосфере при грозовом разряде, получение углекислого газа в аппарате Киппа, растворение солей в воде, растворение в воде углекислого газа, взаимодействие оксида фосфора (V) с водой. Для химических процессов составьте уравнения реакций.

2. Какими факторами определяется вероятность того, что столкновение реагирующих частиц (молекул, ионов) приведет к химической реакции?

3. Почему скорость химической реакции зависит от: а) концентрации реагирующих веществ; б) температуры? При обосновании ответа используйте рассмотренную теорию столкновения частиц.

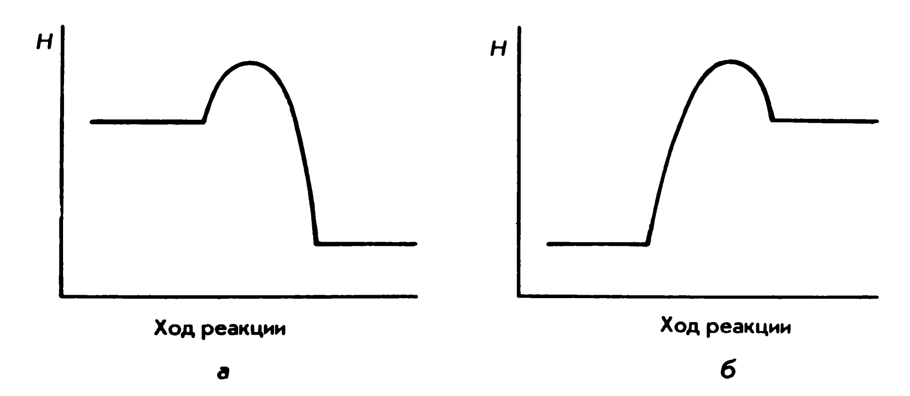


Рис. 87. Энергетическая диаграмма экзотермической (*а*) и эндотермической (*б*) реакций.

4. Какой тип энергетических схем реакций на рисунке 87 соответствует: а) образованию оксида азота (II) из простых веществ; б) распаду оксида азота (II) на простые вещества? (Значение $\Delta H^{\circ}_{обр}$ NO найдите в таблице приложения 1.) Почему энергия активации прямой и обратной реакций отличается?

5. Ацетилен, этилен, бензол имеют положительное значение энергии Гиббса образования:

	C_2H_2	C_2H_4	C_6H_6
$\Delta G^{\circ}_{обр}$, кДж/моль	+201	+68	+124

Почему, однако, эти соединения существуют в обычных условиях и не распадаются на водород и углерод?

6. Как объяснить, что: а) нитрат аммония легко растворяется в воде, тогда как его растворение — процесс эндотермический; б) горение угля — процесс экзотермический, но при обычной температуре самовоспламенение не наблюдается?

7. Дерево, бумага, нефть, каменный уголь способны окисляться и гореть на воздухе. Почему они не загораются сами собой в обычных условиях?

8. Прокомментируйте нижеприведенные данные о влиянии условий на сроки хранения пищевых продуктов в холодильнике. При температуре 5 °C пищевые продукты можно хранить в течение нескольких дней; при —5...—2 °C — в течение нескольких недель; глубокозамороженный продукт в морозильной камере при —18 °C можно хранить в течение нескольких месяцев.

9. При проведении некоторых хирургических операций, например на сердце, больного подвергают охлаждению. Как вы думаете, чем это обусловлено?

10. Почему скорость растворения соли в воде зависит от степени измельчения ее кристаллов?

11. Прокомментируйте следующие факты. Синтез воды при 20 °C осуществить практически невозможно. (Чтобы прореагировало всего лишь 15% исходных веществ, потребовалось бы 54 миллиарда лет!) При 500 °C эта реакция протекает всего лишь за 30 мин, а при 700 °C процесс осуществляется практически мгновенно.

§ 61. Катализ

1. Какие реакции называют каталитическими? 2. В чем сущность влияния катализатора на скорость реакции? 3. Приведите примеры каталитических реакций, используемых в промышленности. 4. Какова роль каталитических процессов в обеспечении жизнедеятельности организмов?

Катализ — это изменение скорости химической реакции веществами (катализаторами), которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов.

Катализ обусловлен тем, что энергия активации E_a каталитической реакции меньше, чем некатализируемой. Катализатор в равной мере ускоряет прямую и обратную реакции, ускоряя тем самым достижение химического равновесия (рис. 88).

Влияние катализатора на скорость реакции достигается за счет изменения ее механизма. Допустим, между веществами А и В возможно взаимодействие с образованием вещества АВ:

$$A + B \longrightarrow \underset{\text{активированный комплекс}}{A \ldots B} \longrightarrow AB$$

Энергия активации этой реакции большая. Поэтому реакция протекает с очень малой скоростью. Допустим, имеется вещество К (катализатор), которое легко вступает во взаимодействие с веществом А, образуя соединение АК:

$$A + K \longrightarrow \underset{\text{активированный комплекс}}{A \ldots K} \longrightarrow AK$$

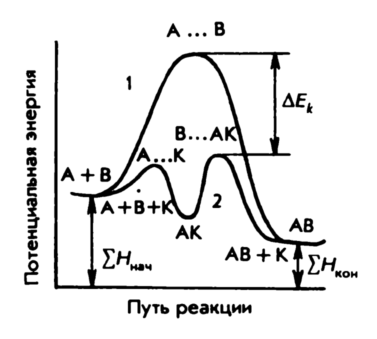
Эта реакция протекает быстро, так как ее энергия активации мала.

Соединение АК по той же причине легко взаимодействует с веществом В, образуя вещества АВ и К:

$$B + AK \longrightarrow \underset{\text{активированный комплекс}}{B \ldots A \ldots K} \longrightarrow AB + K$$

Рис. 88. Время достижения химического равновесия в присутствии ($\tau_к$) и в отсутствии (τ) катализатора.

Рис. 89. Энергетическая схема хода реакции без участия (*1*) и с участием катализатора (*2*). ΔE_a — снижение энергии активации под действием катализатора.



Эта реакция также протекает быстро, так как и ее энергия активации мала.

Суммируя два последних уравнения, получим

$$+\begin{array}{l} A+K=AK \\ B+AK=AB+K \\ \hline A+B=AB \end{array}$$

Таким образом, катализатор принял участие в процессе, но в результате реакции остался неизменным.

На рисунке 89 показано, как изменяется энергия системы в ходе реакции в отсутствие и в присутствии катализатора.

В отсутствие катализатора реакция протекает при непосредственном взаимодействии реагирующих веществ А и В. Образованию активированного комплекса А...В отвечает большая энергия активации. Поэтому скорость реакции мала.

Кривая изменения энергии при каталитической реакции имеет два энергетических барьера. Первый барьер отвечает энергии активации, необходимой для образования активированного комплекса А...К. Второй максимум соответствует энергии активированного комплекса В...АК. Минимум на кривой отвечает энергии промежуточного соединения АК.

Энергия активации каталитической реакции значительно меньше (на ΔE_a), чем некатализируемой, поэтому скорость катализируемой реакции высокая. Участие катализатора в реакции способствует быстрому переходу системы от начального (А+В) в конечное состояние (АВ).

Сколь велико влияние катализатора на скорость реакции, можно судить на примере распада иодида водорода (при 500 К):

$$2HI_{(г)} \rightleftharpoons H_{2(г)} + I_{2(г)}$$

Уменьшение энергии активации этой реакции на 40 кДж за счет участия в ней катализатора соответствует повышению ее скорости в 30 000 раз!

Как вы знаете, каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Катализ играет важнейшую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Так, вам хорошо известно, что

растворенный сахар практически не изменяется во времени. В организме же человека сахар быстро окисляется:

$$C_{12}H_{22}O_{11(р)} + 12O_{2(р)} = 12CO_{2(р)} + 11H_2O_{(ж)};\ \Delta H < 0$$

В живом организме этот процесс ускоряется биокатализаторами — ферментами. За счет энтальпии этой реакции поддерживается жизнедеятельность организмов.

Мы рассмотрели сущность гомогенного катализа. При гетерогенном катализе (контактном катализе) каталитическая реакция протекает на поверхности твердого катализатора. Рассмотрим реакцию гидрирования этилена с образованием молекулы этана:

$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ H & & H \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & — & C & — & C & — & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

В отсутствие катализатора эта реакция практически не происходит. Катализатором реакции является никель. Схему гидрирования этилена можно представить следующей упрощенной схемой (рис. 90):

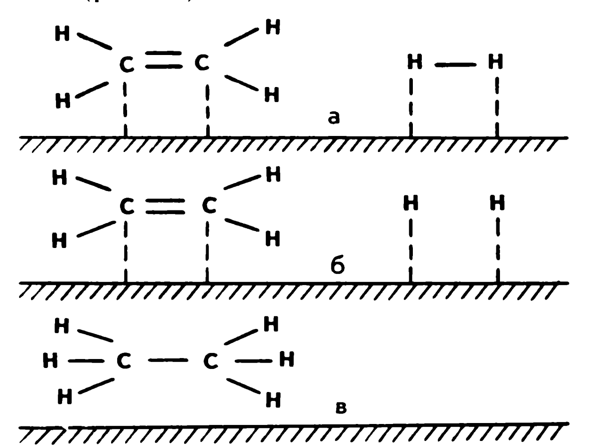


Рис. 90. Схема каталитического гидрирования этилена.

Молекулы этилена и водорода адсорбируются на поверхности катализатора (*а*). За счет донорно-акцепторного взаимодействия электронов молекулы H_2 и свободной $3d$-орбитали поверхностного атома никеля происходит ослабление и разрыв химической связи в молекуле H_2. Атомы водорода соединяются с атомами углерода молекулы этилена (*б*). Образовавшаяся молекула этана отделяется от катализатора (*в*).

Сегодня катализ является основой химических производств. Относительная доля каталитических процессов в промышленности составляет 80—90%. Изучение каталитических процессов позволяет познать природные процессы и имитировать их в про-

мышленных масштабах, совершенствовать природоохранные мероприятия.

? **1.** Вспомните, какие катализаторы используются при: 1) синтезе аммиака; 2) окислении аммиака в производстве азотной кислоты; 3) получении водорода конверсией метана; 4) получении водорода конверсией оксида углерода (II); 5) окислении оксида серы (IV) в производстве серной кислоты. Составьте уравнения обсуждаемых реакций.

2. В верхних слоях атмосферы (стратосфере) существует равновесие

$$O_2 + O \rightleftharpoons O_3$$

Но концентрация озона может понижаться из-за каталитической реакции превращения озона в кислород по суммарному уравнению

$$O_{3(г)} + O_{(г)} = 2O_{2(г)}$$

Разрушение озона может вызвать непредсказуемые последствия для жизни на Земле. Катализируют эту реакцию, в частности, оксид азота (II), фторхлоруглеводороды и др. Оксид азота (II) образуется при работе двигателей внутреннего сгорания сверхзвуковых самолетов. Оксид азота (II) взаимодействует с озоном с образованием оксида азота (IV) и молекулярного кислорода. В свою очередь, оксид азота (IV) реагирует с атомарным кислородом с образованием оксида азота (II) и кислорода. Составьте уравнения реакций.

3. Вспомните условия, при которых проводится синтез аммиака. Как влияет давление на состояние равновесия в системе? Как влияет температура на скорость реакции и на состояние равновесия в системе? Как достигается максимальный выход продукта на производстве?

После изучения темы «Химическая кинетика. Скорость и механизм химических реакций» вы должны уметь:

1. Различать гомогенные и гетерогенные процессы.
2. Объяснять, что о механизме химических реакций нельзя судить по их уравнению.
3. Обосновывать, почему на скорость гомогенной реакции влияют: а) концентрация реагирующих веществ; б) величина энергии активации; в) температура; г) вид пространственного соударения взаимодействующих частиц.
4. Обосновывать факторы, влияющие на скорость гетерогенной реакции.
5. Различать гомогенный и гетерогенный катализ.
6. Объяснять влияние катализатора на скорость гомогенной реакции.
7. Объяснять влияние катализатора на скорость гетерогенного процесса.
8. Приводить примеры катализаторов, используемых в промышленных производствах, например синтеза аммиака, получения азотной кислоты, получения серной кислоты, получения органических веществ и др.

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Усовершенствование существующих и разработка новых технологий является главной заботой химической науки. Простота, малостадийность... надежность, малая энергоемкость, высокая производительность и экономичность, непрерывность, замкнутость (безотходность), низкие требования к сырью и его подготовке — таковы главные критерии, которым должна соответствовать современная технология.

В. А. Легасов

После того как мы обсудили, что может создавать химия, рассмотрим, какими способами это осуществляется в промышленности. Как вы знаете, промышленные методы осуществления химических процессов изучает *химическая технология.* (Слово «технология» от téchne означает «наука о ремеслах».)

Химическая технология — наука о наиболее экономичных методах и средствах массовой переработки природного сырья в продукты потребления.

Эта наука позволяет выбрать оптимальную технологическую схему получения необходимого продукта, предусматривающую автоматизацию контроля и управления процессами.

В основу разработки технологической схемы производства кладутся общие принципы химической технологии: непрерывность процесса, противоток (встречное движение реагентов), использование теплоты реакции (теплообмен), комплексное использование сырья.

Общие принципы химической технологии (Упражнения)

По учебникам «Химия-8» и «Химия-9» повторите технологическую схему: а) синтеза аммиака; б) производства серной кислоты.

Задание 1. Получение промышленного продукта осуществляется методами химического и физико-химического воздействия на сырье.

Приведите примеры производств, в которых используется: 1) горение для: а) получения энергии; б) получения продукта; 2) пиролиз, крекинг; 3) электролиз; 4) электротермия; 5) плазмохимия; 6) термическая диссоциация; 7) обжиг и спекание; 8) гидролиз; 9) гидратация; 10) комплексообразование.

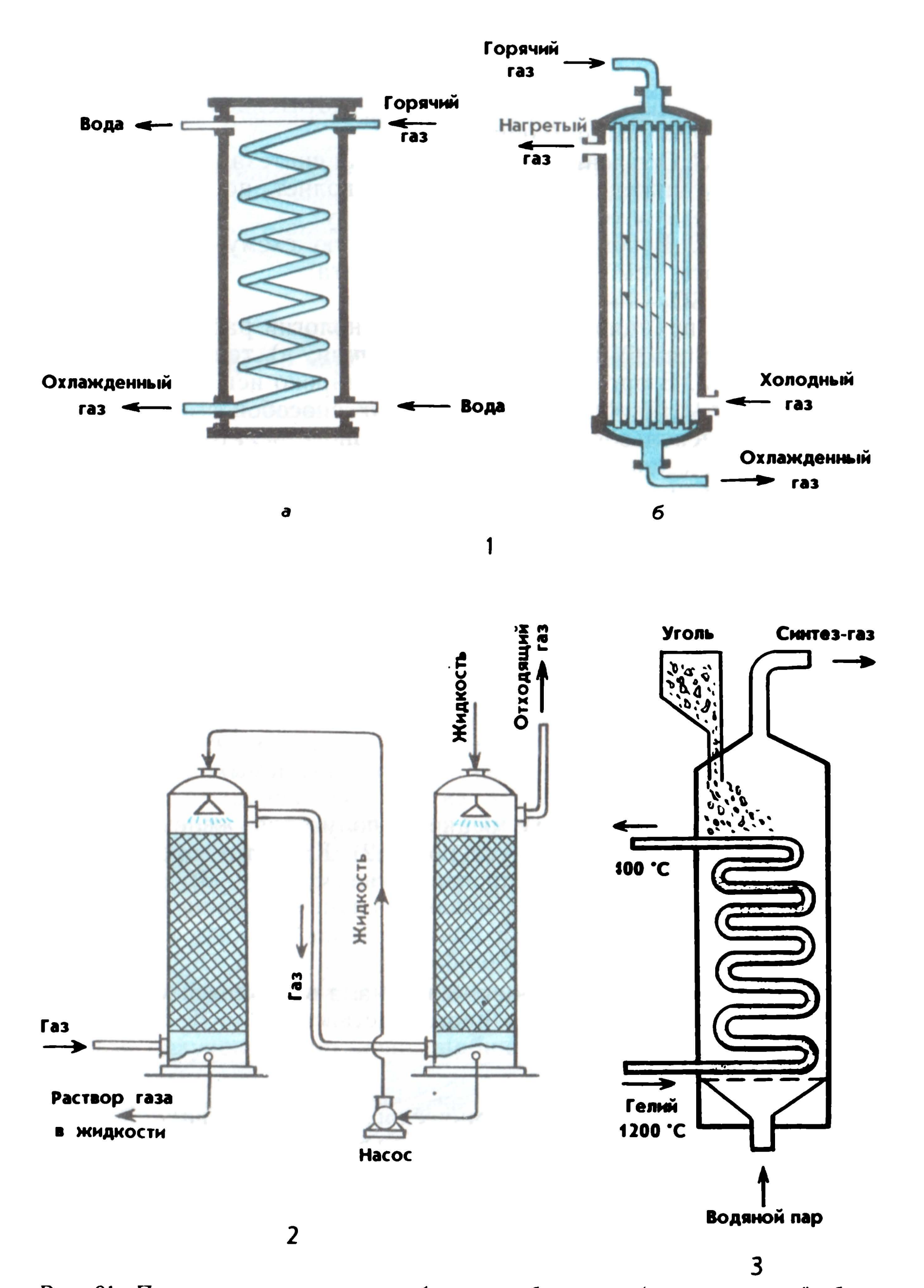


Рис. 91. Противоточные аппараты: *1* — теплообменники (*а* — змеевидный, *б* — кожуховый); *2* — поглотительные башни; *3* — хемоядерный реактор для получения синтез-газа.

Задание 2. На каких принципах технологии построен теплообмен в: а) змеевиковом холодильнике (см. рис. 91); б) кожухотрубном теплообменнике (см. рис. 91); в) поглотительной башне (см. рис. 91); г) промывной башне?

Задание 3. Объясните, почему реакция синтеза аммиака обратима. Какое инженерное решение позволяет поддерживать в колонне синтеза оптимальную температуру?

Задание 4. Вспомните технологическую схему производства серной кислоты (см. «Химия-8») из пирита:

$FeS_2 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$

На каких принципах химической технологии работают: а) сушильная башня; б) поглотительная башня; в) теплообменники?

Задание 5. В органическом синтезе широко используется синтез-газ ($CO+H_2$). Один из возможных способов его получения основан на использовании теплоты ядерного реактора. 1) Дайте термодинамическое обоснование образованию синтез-газа при взаимодействии угля с водой при высокой температуре. 2) Обоснуйте фрагмент технологической схемы производства синтез-газа, приведенного на рисунке 91.

Задание 6. Предложите технологическую схему обессоливания воды с помощью ионообменных смол.

Задание 7. Д. И. Менделеев писал: «Дело... химии изучать получение железа из его руд или иных веществ природы, где оно содержится, а дело технологии изучить выгоднейшие для того способы, выбрать из возможностей наиболее применимую по выгодности (к данным условиям времени и места), чтобы придать продукту наибольшую дешевизну при желаемых свойствах и формах».

1) Составьте уравнение реакции получения железа исходя из оксида железа (III) и углерода. 2) Как этот процесс осуществляется в доменном производстве чугуна? 3) На каких химических превращениях основано получение стали из чугуна?

* * *

При изучении последующего материала воспользуйтесь памяткой к изучению химического производства.

Памятка к изучению химического производства:

1. Из какого сырья и с помощью каких реакций получают данный продукт?
2. Как создают условия для проведения реакций с наибольшим выходом продукта (смещение равновесия)?
3. Какие создают условия, чтобы процесс протекал с наибольшей скоростью?
4. С помощью каких приемов осуществляют теплообмен (использование теплоты реакции)?

5. Какие соблюдают условия для полноты гетерогенного процесса (растворение, осаждение, горение, испарение и пр.)?

6. С помощью какой технологической схемы и какого оборудования обеспечивается получение продукта при максимально эффективном использовании сырья и энергии?

§ 62. Производство карбида кальция и ацетилена

1. Какие вам известны способы получения ацетилена? 2. В производстве каких веществ применяют ацетилен? 3. Какова энтальпия полного сгорания ацетилена? Где находит применение эта реакция?

Один из способов получения ацетилена основан на процессе гидролиза карбида кальция:

$$CaC_{2(т)} + H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_{2(т)} + C_2H_{2(г)} \ ; \ \Delta H < 0$$

Карбид кальция получают при нагревании до 1900 °C смеси оксида кальция (негашеная известь) и угля (смесь антрацита и кокса):

$$CaO_{(т)} + 3C_{(т)} = CaC_{2(т)} + CO_{(г)} \ ; \ \Delta H > 0$$

Этот процесс осуществляют в дуговых электропечах (рис. 92). Дуговая электропечь состоит из ванны *1* — стального кожуха, футерованного изнутри огнеупорным кирпичом *2*. На полу ванны расположен угольный электрод *3*. Другой электрод *4*, подвешенный на тросах, вводится в ванну сверху. По мере сгорания электрода его наращивают.

За счет теплоты электрической дуги осуществляется взаимодействие CaO и C с образованием карбида кальция в жидком состоянии. Его выпускают по стальному лотку *7* во вращающийся барабан *8*. В нем застывший карбид дробят на куски.

Для получения ацетилена карбид кальция подвергают гидролизу.

Схема получения и очистки ацетилена приведена на рисунке 93.

Гидролиз карбида кальция осуществляется в генераторе ацетилена. Генератор *2* представляет собой вертикальный цилиндр с большим числом горизонтальных перегородок — тарелок *3*. В нем карбид смачивается водой и при вращении вала *4* с гребками *5* перемещается с тарелки на тарелку *3*. Образующийся ацетилен вместе с парами воды выходит из верхней части генератора. После охлаждения в холодильнике *6* ацетилен поступает в промывную башню *7*, а затем в хранилище газа — газгольдер *8*.

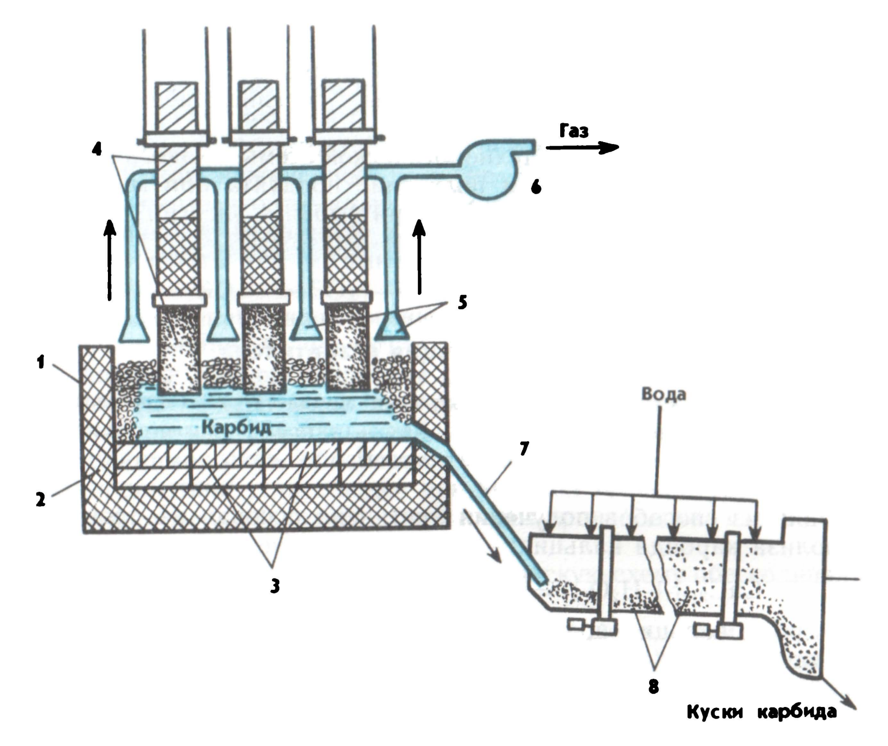


Рис. 92. Дуговая электропечь для получения карбида кальция: *1* — стальной кожух; *2* — футеровка; *3* — подовый угольный электрод; *4* — самообжигающиеся угольные электроды; *5* — воронки для отсоса газа; *6* — вентилятор; *7* — стальной лоток; *8* — вращающийся барабан для охлаждения и дробления карбида кальция на куски.

? 1. Вычислите изменение энтальпии при: а) получении карбида кальция; б) гидролизе карбида кальция. Почему синтез карбида осуществляют при нагревании, а его гидролиз — при охлаждении?

2. Какие стадии технологического процесса в производстве ацетилена построены на принципе противотока?

3. Составьте уравнение реакции получения ацетилена из метана: а) высокотемпературным электрокрекингом; б) термоокислительным пиролизом.

4. Получаемый при гидролизе карбида кальция ацетилен содержит примеси PH_3, H_2S, NH_3. Для удаления этих газов в подаваемую на промывную башню воду добавляют окислитель, например $NaClO$. Составьте уравнения окисления указанных примесей.

5. Составьте уравнения реакций получения из ацетилена: а) уксусного альдегида (ацетальдегида) CH_3CHO, а затем уксусной кислоты CH_3COOH; б) винилхлорида $CH_2{=}CHCl$, а затем поливинилхлорида $[-CH_2-CHCl-]_n$.

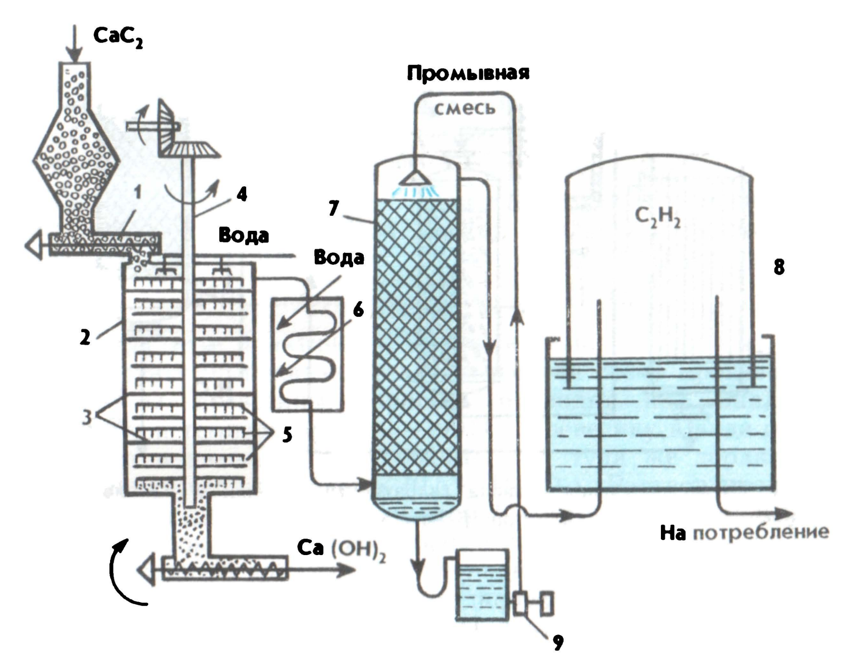


Рис. 93. Схема получения ацетилена: *1* — шнек для подачи карбида кальция; *2* — генератор ацетилена; *3* — тарелки; *4* — вал; *5* — гребки; *6* — холодильник; *7* — промывная башня; *8* — газгольдер; *9* — насосы.

§ 63. Производство этанола гидратацией этилена

1. Вычислите ΔH и ΔS реакции получения этанола при гидратации этилена (взаимодействии этилена с водой). Почему эта реакция обратима? **2.** Каким способом можно использовать теплоту продуктов реакции для нагревания исходных реагентов? **3.** Что означает в технологии принцип циркуляции? В каких случаях используется многократная циркуляция реагентов для получения необходимого продукта?

На рисунке 94 приведена схема производства этанола из этилена.

Синтез этанола каталитической гидратацией этилена выражается уравнением

$$C_2H_{4(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftarrows C_2H_5OH_{(г)};\ \Delta H < 0,\ \Delta S < 0$$

Эта реакция обратима, так как сопровождается уменьшением объема и выделением теплоты. Для смещения равновесия в сторону образования спирта нужно повысить давление и понизить температуру. Однако при низкой температуре скорость реакции очень мала. Синтез спирта ведут при давлении 60—80 атм и температуре 280—300 °С.

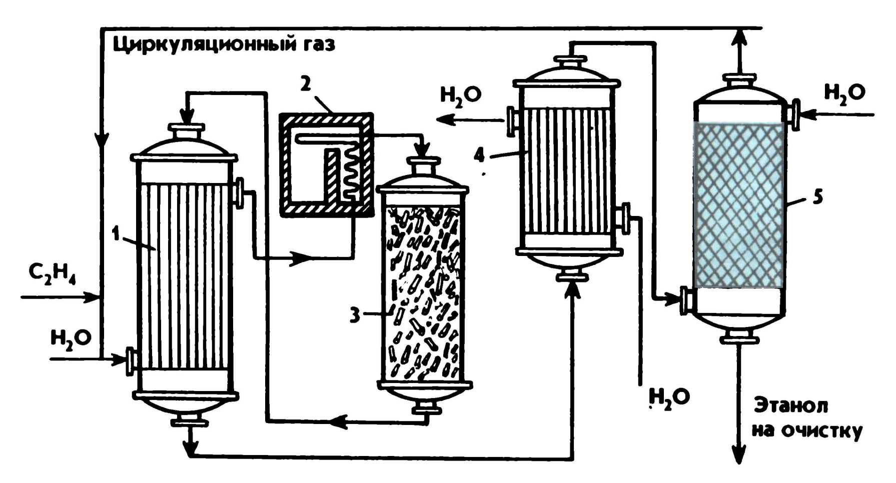


Рис. 94. Схема получения этанола гидратацией этилена: *1* — теплообменник; *2* — трубчатая печь; *3* — гидратор; *4* — холодильник; *5* — сепаратор.

В качестве катализатора используют фосфорную кислоту на алюмосиликатном носителе. При однократном прохождении реакционной смеси через катализатор превращается в этанол лишь 5% этена. Поэтому в технологической схеме предусмотрена многократная циркуляция газовой смеси.

Смесь этена, циркуляционного газа и воды, сжатая до 60—80 атм, подается в теплообменник *1*. В нем газовая смесь нагревается за счет теплоты продуктов реакции. Затем смесь нагревается в трубчатой печи *2*. Нагретая до 280—300 °С реакционная смесь поступает в гидратор *3*, в котором осуществляется гидратация этилена. Продукты реакции охлаждаются в теплообменнике *1*, а затем в холодильнике *4*. В сепараторе *5* происходит отделение жидкого этанола от непрореагированной газовой смеси, которая включается снова в технологический процесс.

Полученный по этой технологической схеме спирт далее очищается ректификацией.

? 1. Этилен получают пиролизом низших парафиновых углеводородов. Составьте уравнения реакций получения этилена из: а) этана; б) пропана; в) бутана. Вычислите тепловой эффект этих реакций. Почему возможны эти реакции при повышенной температуре?

2. Докажите, что реакция гидратации этилена обратима. Для этого вычислите ΔH и ΔS этой реакции.

3. Как осуществляется принцип циркуляции реагентов в производстве синтеза аммиака из водорода и азота?

4. Синтетический спирт применяется для получения бутадиена (дивинила) по способу, разработанному С. В. Лебедевым. Составьте уравнения реакций получения бутадиена по этому способу.

§ 64. Производство этанола из древесины

1. В промышленности глюкозу получают кислотным гидролизом картофельного или кукурузного крахмала. Составьте уравнение реакции гидролиза крахмала. 2. Глюкоза при биологическом брожении превращается в этиловый спирт. Составьте уравнение этого превращения.

Как вы знаете, древесина содержит целлюлозу и лигнин. Под действием водных растворов кислот целлюлоза подвергается гидролизу. Среди продуктов гидролиза преобладает глюкоза:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Лигнин при этом практически не изменяется.

На рисунке 95 показана технологическая схема производства глюкозы из древесины. Процесс проводят под давлением 11—12 атм и температуре 180—190 °С. Древесину в виде опилок загружают в автоклав (гидролизатор) *2*, туда же добавляется разбавленная серная кислота (0,5% H_2SO_4). Раствор продуктов гидролиза поступает в нейтрализатор *3*, в котором раствор нейтрализуется гидроксидом кальция (известковым молоком) $Ca(OH)_2$. После отделения осадка сульфата кальция в отстойнике *4* и охлаждения в холодильнике *5* раствор поступает на брожение для получения этилового спирта.

? 1. Сравните следующие данные. Для получения 100 л спирта биохимическим способом из пищевого сырья требуется 1 т картофеля, или 300 кг ржи, или 1,2 т сахарной свеклы. При производстве спирта из 1 т древесных опилок (влаж-

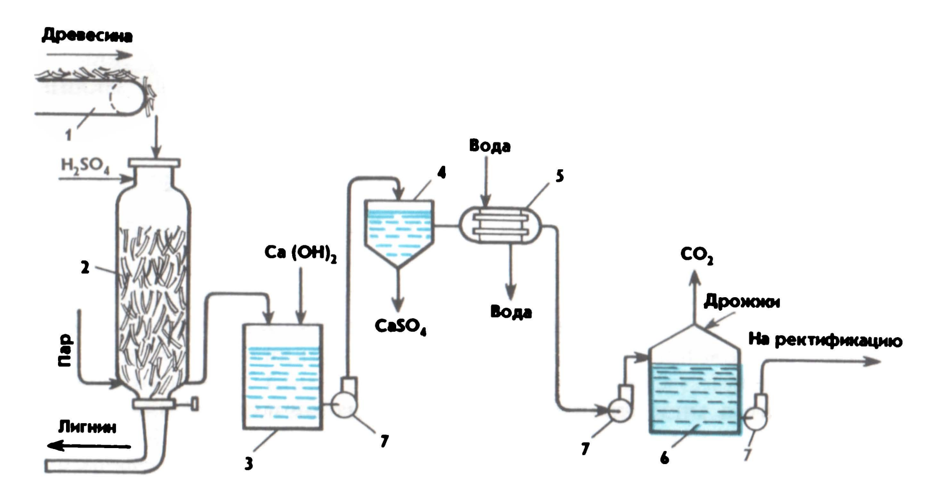


Рис. 95. Схема производства этанола гидролизом древесины: *1* — ленточный транспортер; *2* — гидролиз-аппарат; *3* — нейтрализатор; *4* — отстойник; *5* — холодильник; *6* — бродильный чан; *7* — насосы.

ность 45%) получают 100 л спирта, 20 кг кормовых дрожжей и других продуктов. Оцените экономическую целесообразность этих производств.

2. Составьте уравнение реакции удаления из раствора сульфат-ионов в отстойнике (см. рис. 95).

3. Составьте уравнения реакций получения из этанола: а) ацетальдегида; б) хлороформа; в) диэтилового эфира; г) этилацетата; д) уксусной кислоты; е) бутадиена.

4. Этанол применяют в качестве моторного топлива. Какое количество теплоты выделится при полном сгорании 100 л спирта (плотность 0,79 г/л)?

5. Как вы думаете, почему в технике гидроксид кальция часто называют известковым молоком?

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

> В лаборатории природы кипит непрерывная работа. В различных уголках ее тысячами способов идут химические реакции, то создавая устойчивые вещества, то вновь разрушая их. Общие законы физики и химии направляют эти реакции...
>
> *А. Е. Ферсман*

> Велико есть дело достигнуть во глубину земную разумом, когда рукам и оку возбраняет натура...
>
> *М. В. Ломоносов*

С начала нашего века население Земли выросло втрое, а объем хозяйственной деятельности — в 20 раз. Изменился характер сельскохозяйственного и промышленного производства. Одни способы производства заменены другими с меньшей затратой труда, экономически более выгодными, но наносящими больший урон окружающей среде. Сегодня масштабы воздействия человека на природу уже соизмеримы с масштабами глобальных природных процессов. Воздействие человека на природу может привести к нарушению энергетического и генетического баланса в природе, нарушению взаимосвязи живых организмов и среду их обитания — биосферу.

Биосфера охватывает литосферу, гидросферу и атмосферу Земли, в которых осуществляются сложные биогеохимические циклы миграции вещества и энергии.

ЛИТОСФЕРА

§ 65. Химические элементы и их минералы в земной коре

Земля состоит из ядра (внутреннего и внешнего), мантии и коры (рис. 96). Полагают, что мантия почти полностью твердая, внешнее ядро находится в жидком состоянии, а внутреннее ядро — в твердом состоянии. Земная кора и твердый слой мантии составляют литосферу (*лито* — от греческого «камень»). Наиболее распространенные элементы в земной коре приведены в таблице 10. Из них 8 элементов составляют почти 99% земной коры. Многие химические элементы земной коры встречаются в составе минералов. Известно около 3 тысяч минералов. Наиболее распространенные минералы приведены в таблице 11.

На Земле преобладают кислородные соединения. Наиболее распространены минералы: силикаты и алюмосиликаты (25%),

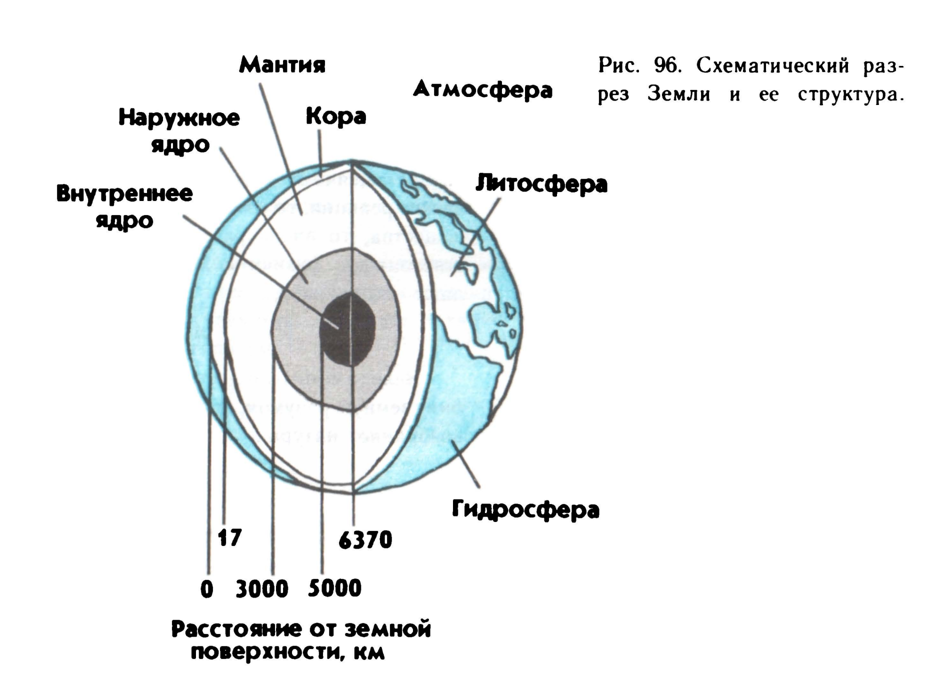


Рис. 96. Схематический разрез Земли и ее структура.

Таблица 10. **Наиболее распространенные химические элементы земной коры**

Химический элемент	Содержание, мас. доли, %	Химический элемент	Содержание, мас. доли, %
Кислород	47,0	Калий	2,50
Кремний	29,5	Магний	1,87
Алюминий	8,05	Водород	0,9
Железо	4,65	Титан	0,6
Кальций	2,96	Хлор	0,2
Натрий	2,50	Фосфор	0,1

оксиды и гидроксиды (12%). Заметно менее распространены карбонаты, еще меньше — сульфиды и сульфаты. Некоторые элементы встречаются в природе в виде простых веществ в самородном состоянии. Совокупность минералов составляет горную породу. Так, одна из наиболее распространенных горных пород — гранит — состоит из кварца, полевого шпата и слюды.

Минерал, из которого экономически целесообразно извлекать металл, называется *рудой*.

1. Выпишите из таблицы формулы и названия минералов, содержащих: а) железо; б) алюминий; в) медь; г) натрий; д) кальций.

Таблица 11. **Типы минералов**

Название	Формула	Название	Формула
Простые вещества		**Сложные оксиды**	
Медь, серебро, золото	Cu, Ag, Au	Хромит	$Fe(CrO_2)_2$
Платиновые металлы	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Магнетит	$Fe(FeO_2)_2$ или Fe_3O_4
Сера	S	Ильменит	$FeTiO_3$
Галогениды		**Карбонаты**	
Галит	NaCl	Кальцит	$CaCO_3$
Сильвин	KCl	Сидерит	$FeCO_3$
Флюорит	CaF_2	Доломит	$CaMg(CO_3)_2$
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Магнезит	$MgCO_3$
Криолит	Na_3AlF_6	Малахит	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$
Сульфиды		**Сульфаты**	
Пирит (колчедан)	FeS_2	Барит	$BaSO_4$
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS	Ангидрит	$CaSO_4$
Халькопирит	$CuFeS_2$	Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Киноварь	HgS	Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Галенит (свинцовый блеск)	PbS	**Фосфаты**	
Оксиды		Апатит	$Ca_5(PO_4)_3F$
Гематит	Fe_2O_3	**Силикаты**	
Корунд	Al_2O_3	Циркон	$ZrSiO_4$
Боксит	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	Топаз	$Al_2[SiO_4](F, OH)_2$
Куприт	Cu_2O	Тальк	$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$
Рутил	TiO_2	Каолинит	$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$
Кварц	SiO_2	Энстатит	$Mg[SiO_3]$
Опал	$SiO_2 \cdot nH_2O$	**Алюмосиликаты**	
Уранинит	UO_2	Ортоклаз	$K[AlSi_3O_8]$
		Анортит	$Ca[Al_2Si_2O_8]$
		Нефелин	Na, $K[Al_2Si_2O_8]$
		Мусковит	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

2. Приведите примеры известных вам минералов, используемых для получения: а) алюминия; б) железа; в) меди; г) натрия.

3. Какие минералы используют для получения: а) фосфорных удобрений; б) серной кислоты; в) гидроксида натрия?

4. Приведите уравнения реакций, на которых основано получение цинка из: а) оксида цинка; б) сульфида цинка.

Сколько цинка и серной кислоты можно теоретически получить из 10 т руды, содержащей 2% сфалерита?

5. Какие реакции произойдут, если кислота попала на пласт, состоящий из известняка (кальцита), доломита, сидерита?

6. Объясните, почему в отличие от алюминия медь иногда встречается в самородном состоянии.

7. В таблице 12 приведены данные по ежегодному потреблению некоторых элементов. Приведите примеры использования соединений этих элементов в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, домашнем обиходе.

8. Как вы думаете, почему получение железа, более распространенного металла, чем медь, было освоено лишь в середине II тысячелетия, а меди — уже в IV тысячелетии до нашей эры? В обоснование ответа сравните устойчивость ($\Delta G^\circ_{обр}$) их однотипных соединений, например оксидов CuO и FeO.

Таблица 12. **Мировое ежегодное потребление некоторых химических элементов**

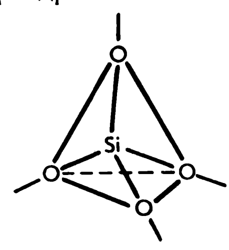
Химический элемент	Потребление, кг
C	10^{12}—10^{13}
Na, Fe	10^{11}—10^{12}
N, O, S, K, Ca	10^{10}—10^{11}
H, F, Mg, Al, P, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb	10^{9}—10^{10}
Ti, Ni, Sn	10^{8}—10^{9}
Ar, Co, W, U	10^{7}—10^{8}
V, Se, Ag, Cd, I, Au, Hg, Bi	10^{6}—10^{7}
He, Te, Ta, Be	10^{5}—10^{6}

§ 66. Силикаты и алюмосиликаты — основа земной коры

1. Выпишите из таблицы 11 формулы и названия силикатов и алюмосиликатов. Чем определяется их большое разнообразие? **2.** Какие соединения образуются при взаимодействии: а) CaO и SiO_2; б) MgO и SiO_2; в) CaO и Al_2O_3? **3.** Каковы кислотно-основные свойства оксидов SiO_2 и Al_2O_3?

На Земле преобладают кислородные соединения. Если их состав выразить в форме оксидов, то это составляет по массе 44—63% SiO_2, 13—19% Al_2O_3, 8—12% CaO, 4—10% MgO. Это означает, что земная кора почти полностью (90 мас. доли, %) состоит из кремнезема, силикатов и алюмосиликатов кальция и магния. Эти минералы составляют основу всех горных пород и продуктов их выветривания — почвы, песка, глины.

Кислородные соединения кремния чрезвычайно многообразны. Но основу их составляет одна и та же структурная единица — кремнекислородный тетраэдр:



Кремнекислородные структурные единицы способны сочетаться друг с другом множеством способов, порождая многообразие соединений (рис. 97). Тетраэдрические структурные единицы могут существовать в виде иона SiO_4^{4-}, объединяться за счет общей вершины в димерный ион $Si_2O_7^{6-}$. Составим структурные формулы этих ионов:

```
      O⁻                      O⁻      O⁻
      |                       |       |
  ⁻O—Si—O⁻               ⁻O—Si—O—Si—O⁻
      |                       |       |
     —O                      —O      —O
```

SiO_4^{4-} — ортосиликат-ион

$Si_2O_7^{6-}$ — дисиликат-ион

Тетраэдрические структурные единицы могут объединиться, предоставляя на связь две вершины. При этом образуются либо замкнутые, либо открытые цепи среднего состава SiO_3^{2-}:

```
        ⁻O   O⁻
          \ /
           Si
          /  \
         O    O
   ⁻O    |    |    O⁻
     \   |    |   /
      Si        Si
     /   \    /   \
   ⁻O      O       O⁻
```

```
     O⁻      O⁻          O⁻
     |       |           |
  —O—Si—O—Si—O···—Si—O
     |       |           |
    —O      —O          —O
```

$(SiO_3^{2-})_3$ — триметасиликат-ион

$(SiO_3^{2-})_n$ — полисиликат-ион

Полимерные цепи могут объединяться в полимерные ленты, а те, в свою очередь,— в слои (рис. 97). Как видно на рисунке 97, полимерная цепь имеет состав SiO_3^{2-}, ленточный полимерный ион — $Si_4O_{11}^{6-}$, а слоистый полимерный ион — $Si_2O_5^{2-}$. В двух последних случаях каждый из оксосиликатных тетраэдров на связь с соседними предоставляет три вершины.

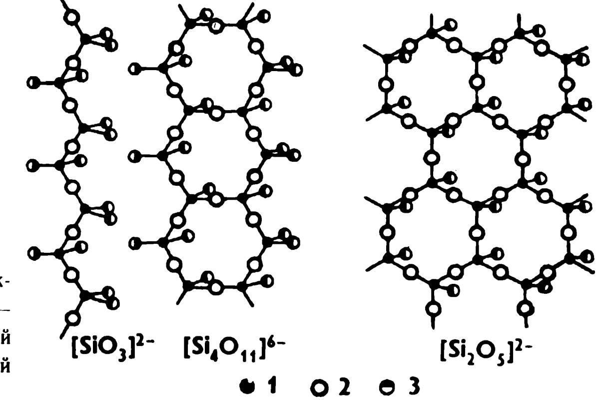


Рис. 97. Полимерные оксосиликатные ионы: *1* — атом Si; *2* — мостиковый атом O; *3* — концевой атом O.

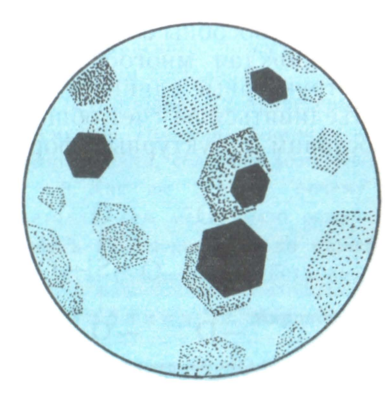


Рис. 98. При увеличении в 12 000 раз хорошо видны пластинчатые кристаллы каолинита.

В силикатах катионы располагаются между анионами, имеющими цепкую, ленточную, слоистую структуры. В случае, когда кремнекислородный тетраэдр на связь с соединениями предоставляет все свои четыре вершины, то возникает трехмерный полимер состава SiO_2 (см. рис. 46). Такое строение имеет кварц.

Производными рассмотренных оксосиликатных ионов являются минералы: $Zr[SiO_4]$ — циркон, $Sc[Si_2O_7]$ — тортвейтит, $K_2Zr[(SiO_3)_3]$ — вадеит. Цепное строение аниона имеет минерал $Mg[SiO_3]$ — энстатит. Производным ленточного аниона $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$ является тремолит, слоистого — $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ — каолинит (рис. 98).

Алюмосиликаты можно рассматривать как кремнезем и силикаты, в которых часть атомов кремния заменена атомами алюминия. Обсудим строение алюмосиликата $K[AlSi_3O_8]$.

Обратимся к структуре кристалла SiO_2 (см. рис. 46). Мысленно выделим из кристалла часть, имеющую состав Si_4O_8. Далее представим, что один из атомов Si(IV) этой группировки заменен на атом Al(III). Тогда эта группировка превращается в алюмосиликатный анион состава $AlSi_3O_8^-$. Теперь, если мы представим, что $^1/_4$ всех атомов Si(IV) в кристалле SiO_2 заменена на атомы Al(III), то возникает каркасный полимерный анион состава $AlSi_3O_8^-$. Если в пустотах каркасного иона расположатся ионы K^+, то это и будет алюмосиликат $K[AlSi_3O_8]$.

Аналогично можно объяснить состав и строение алюмосиликата состава $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Производные анионов $[AlSi_3O_8]^-$ и $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$ — ***полевые шпаты*** — наиболее распространенный тип алюмосиликатов.

Полевые шпаты применяются в керамической, фарфоровой, стекольной, цементной промышленности. Отдельные образцы используют как поделочные камни.

? 1. При взаимодействии CaO и SiO_2 образуются Ca_2SiO_4, $Ca_3Si_2O_7$, $CaSiO_3$. Приведите структурные формулы анионов этих силикатов. Чем объясняется разнообразие силикатов кальция?

2. К минералам, называемым ***пироксенами***, относятся силикаты состава $Mg[SiO_3]$ (энстатит), $CaMg[SiO_3]_2$ (диопсид), $LiAl[SiO_3]_2$ (сподумен). Каков структурный мотив цепного полимерного аниона SiO_3^{2-}? Приведите его структурную формулу.

3. Минерал берилл является силикатом состава $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Берилл, в котором часть атомов Al(III) замещена на Cr(III),— это драгоценный камень изумруд. Составьте структурную формулу циклического аниона $(SiO_3^{2-})_6$.

4. Силикат слоистого строения тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ легко расслаивается на чешуйки. Чем объясняется это свойство талька? Почему он используется в парфюмерно-косметической, бумажной, резиновой промышленности? Чем объясняется, что тальк кислотно- и огнеупорный материал?

5. Обоснуйте состав и строение алюмосиликатов: а) анортита $Ca[Al_2Si_2O_8]$; б) ортоклаза $K[AlSi_3O_8]$; в) альбита $Na[AlSi_3O_8]$.

6. В 100 кг гранита содержится около 8 кг Al, 5 кг Fe, 90 г Mn, 20 г Ni, 10 г Cu. Почему экономически нецелесообразно получать из гранита эти металлы?

7. Предполагают, что глины образуются в процессе выветривания горных пород при воздействии H_2O и CO_2 на полевые шпаты. Составьте уравнения реакции превращения анортита в глинистый минерал каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ и растворенные в воде ионы Ca^{2+} и HCO_3^-.

8. Полевые шпаты распространены в природе больше, чем бокситы. Почему извлечение алюминия из бокситов экономически более целесообразно, чем получение его из алюмосиликатов?

9. При плавлении кварца нарушается порядок во взаимном расположении тетраэдрических структурных единиц. При охлаждении неупорядоченность сохраняется и образуется кварцевое стекло. Состав обычного стекла выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Сплавлением каких веществ получают стекла этого состава? Приведите уравнение суммарной реакции.

После изучения темы «Литосфера» проверьте, можете ли вы:

1. Перечислить пять наиболее распространенных элементов на Земле.
2. Привести примеры минералов, представляющих собой: а) простые вещества; б) силикаты и алюмосиликаты; в) несиликатные минералы.
3. Объяснить причины большого многообразия силикатов и алюмосиликатов.
4. Объяснить влияние структуры на свойства силикатов и алюмосиликатов на примере слюды, талька, кварца, глинистых минералов (каолинита).
5. Привести примеры использования минералов для получения: а) удобрений; б) неорганических кислот; в) металлов; г) негашеной извести; д) цемента; е) стекла.

ГИДРОСФЕРА

§ 67. Вода в природе

1. Повторите по учебникам «Химия-8», «Химия-9» материал, касающийся: а) строения молекулы воды и льда; б) состояния ионов в растворе; в) гидролиза солей. 2. Как влияет температура на состояние равновесия?

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Вода — наиболее распространенное соединение на Земле. Мировой океан содержит $1,5 \cdot 10^{18}$ т воды. Она покрывает более 70% поверхности Земли. Часть воды (около 2%) сосредоточена в ледниках и полярных льдах. Количество пресной воды составляет всего лишь 3%. Больше всего пресной воды в озере Байкал (2,4 тыс. км^3) и Великих Американских озерах (2,4 тыс. км^3).

Морская вода содержит большое количество растворенных веществ ($1,5 \cdot 10^{11}$ кг/м^3 воды). Больше всего в морской воде ионов Cl^- и Na^+, а также Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, SO_4^{2-}. Морская вода — огромный сырьевой источник для получения различных веществ. Из морской воды добывают поваренную соль, бром, магний и др.

На Земле вода находится во всех агрегатных состояниях. По сравнению с другими веществами вода имеет ряд отличительных особенностей, так называемых аномальных свойств. Одно из них заключается в том, что плотность воды в кристаллическом состоянии меньше, чем в жидком состоянии. Лед плавает на поверхности воды и тем самым предохраняет водоем от промерзания. Чем объясняется эта особенность воды?

Напомним строение кристалла льда (см. рис. 51). В кристалле льда каждая молекула воды тетраэдрически окружена четырьмя другими молекулами. В кристалле льда имеются октаэдрические пустоты, поэтому лед имеет ажурную структуру. Из-за теплового перемещения молекул и разрыва водородных связей жидкая вода имеет более плотную структуру, чем лед.

Водородная связь играет существенную роль при растворении в воде солей. Вы знаете, что растворению способствует гидратация ионов (см. рис. 62). Катионы гидратируются за счет притяжения к ним молекул воды через атом кислорода, на котором сосредоточен отрицательный заряд. Анионы гидратируются за счет водородных связей.

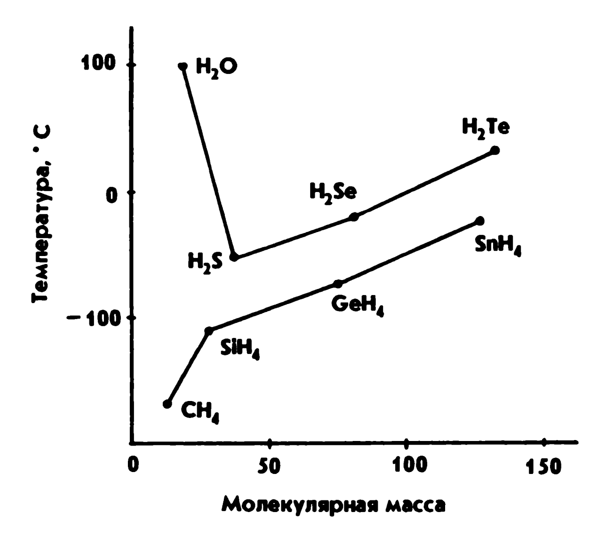
В воде хорошо растворяются соединения, способные к образованию водородной связи. Так, из газов хорошо растворяются NH_3, HCl. Растворимость же O_2, N_2 незначительна. В растворе их молекулы располагаются в октаэдрических пустотах между молекулами воды (см. рис. 51).

? 1. Объясните следующий экспериментальный факт. На рисунке 99 приведен график зависимости изменения температуры плавления в ряду H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te. Почему вода имеет «аномально» высокую температуру плавления по сравнению с другими водородными соединениями *p*-элементов VI группы?

2. Для испарения 1 моль H_2O необходимо 241,2 кДж. Для разрыва моль связи H—O необходимо затратить значительно больше энергии: 428 кДж. Чем объясняется столь резкое различие в величинах этих энергетических эффектов?

3. Вода часто содержит ионы Fe^{2+}. За счет действия кислорода воздуха ионы Fe^{2+} окисляются с образованием $Fe(OH)_3$ (точнее, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). Это приводит к появлению на поверхности водосливных раковин, на посуде и ваннах

Рис. 99. Зависимость от молекулярной массы температуры кипения соединений водорода с *p*-элементами IV и VI групп.



ржавой окраски. После стирки в такой воде на тканях остаются ржавые пятна. Составьте уравнения реакции образования ржавчины.

4. Из морской воды ежегодно в мире добывают $4 \cdot 10^{10}$ кг поваренной соли. Предложите наиболее простой способ выделения поваренной соли из морской воды.

5. Один из способов выделения из морской воды магния основан на следующей схеме. К морской воде добавляют негашеную известь. Образовавшийся осадок отфильтровывают. Затем осадок растворяют при действии соляной кислоты. К раствору добавляют серную кислоту для осаждения сульфата кальция. Раствор отфильтровывают и при выпаривании получают $MgCl_2$. Электролизом расплава $MgCl_2$ получают магний. Составьте уравнения реакций, позволяющих получить магний из морской воды.

6. Предложите способы получения дистиллированной воды.

7. Как вы думаете, почему многие органические жидкости (керосин, бензин, бензол, масло, жиры) практически не растворяются в воде? В то же время метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях, но в ряду CH_3OH—$C_7H_{15}OH$ растворимость уменьшается.

8. Почему в воде хорошо растворяется: а) глюкоза; б) аскорбиновая кислота (витамин С)? В обоснование ответа опишите строение этих соединений.

§ 68. Охрана гидросферы

1. Как вы представляете себе исключительное значение воды в жизни природы? 2. Какие вы видите пути охраны гидросферы?

В природных условиях осуществляется постоянный круговорот воды, приводящий к ее самоочищению. За счет солнечной энергии вода испаряется с поверхности водоемов, переходя в атмосферу. При конденсации же выпадает в виде дождя и снега; формируются ледники и полярные льды. Вода выносит огромные массы раство-

ренных веществ в реки, моря и океаны, где происходят сложные химические и биологические процессы.

В связи с развитием промышленности, ростом городов расход воды все увеличивается. Одновременно усиливается загрязнение воды промышленными и бытовыми отходами. С водами рек в моря и океаны ежегодно попадают миллионы тонн соединений железа, азота, фосфора, серы, свинца, марганца, а также большое количество жиров, поверхностно-активных веществ, кислот, ядохимикатов, радиоактивных соединений, нефти, продуктов ее перегонки и пр.

Непрерывное поступление в водоемы загрязнений может привести к утрате способности водоема к самоочищению и его гибели.

Важным показателем качества воды является количество растворенного в ней кислорода. Кислород необходим для жизни обитателей водоемов. От количества растворенного кислорода зависит возможность существования в ней фитопланктона, морских водорослей, бактерий, рыб и пр.

За счет деятельности аэробных[1] бактерий кислород тратится также на окисление органических веществ, останков животных и растительных организмов. При этом образуются CO_2, H_2O, а также небольшие количества ионов NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, которые усваиваются растениями. Тем самым осуществляется самоочищение водоема.

При избытке же органических веществ растворенного кислорода может оказаться недостаточно для деятельности аэробных бактерий. В этих условиях осуществляется восстановительный процесс разложения органических веществ за счет деятельности анаэробных[2] бактерий. Это приводит к образованию продуктов восстановления — CH_4, NH_3, H_2S, PH_3. Вода приобретает гнилостный запах, гибнет рыба и другие обитатели водоемов.

Большой вред водоемам наносят растворенные в сточных водах минеральные удобрения, смываемые с поверхности почвы. Удобрения (особенно нитраты, фосфаты) вызывают бурное разрастание сорной травы и водорослей. Водоемы превращаются в болото, зарастают кустарником.

Для предотвращения смыва удобрений в водоемы удобрения капсулируют — покрывают плохо растворимой в воде оболочкой. Выделение удобрения в почву происходит за счет диффузии сквозь оболочку капсулы. Перспективны оболочки из мочевино-, тиомочевино- и меламиноформальдегидных смол. Эти смолы сами по себе полезны растениям, так как разлагаются бактериями почвы с выделением соединений азота, усвояемых растениями.

---

[1] *Аэробы* — почти все животные и растения — энергию для жизнедеятельности получают за счет окислительных процессов с участием атмосферного кислорода.

[2] *Анаэробы* — организмы, существующие за счет энергии окислительно-восстановительных процессов без участия кислорода.

Способы очистки сточных вод зависят от характера содержащихся в них загрязнений. Бытовые сточные воды в основном содержат органические вещества. Поэтому они после обеззараживания хлором или озоном подвергаются биологической очистке.

При биологическом окислении органических веществ образуется биологическая масса, которую используют для получения белково-витаминного концентрата для подкормки животных. Биологически очищенную воду можно сбрасывать в естественные водоемы, где осуществляется дальнейшая естественно-биологическая очистка.

Очистка промышленных сточных вод весьма сложна. Они содержат вещества, которые являются ядами для микроорганизмов и не могут быть очищены биологическими методами. Удаление соединений металлов может быть осуществлено осаждением их в виде нерастворимых веществ, экстракцией органическими растворителями.

Наиболее надежный способ защиты водоемов основан на создании замкнутых систем, обеспечивающих многократное использование воды в производстве.

? 1. В отличие от других полезных ископаемых запасы водных ресурсов практически неисчерпаемы. На чем основано это утверждение?

2. Почему источником загрязнения водоемов является затонувшая при молевом сплаве древесина? Почему это оказывает губительное действие на рыб?

3. Опреснять воду можно путем ее замораживания. При медленном охлаждении в соленой воде образуются кристаллы пресного льда. Как вы думаете, почему это происходит? Примите во внимание структуру льда (см. рис. 51) и состояние ионов в растворе.

4. Какая вода называется жесткой? Почему при стирке в ней увеличивается расход мыла, почему при ее кипячении образуется накипь, портящая чайники и котлы, засоряющая трубопроводы горячей воды? В обоснование ответа приведите уравнения реакций.

5. Почему содержание ионов Ca^{2+} в морской воде меньше, чем ионов Na^{+}, тогда как в земной коре кальция больше, чем натрия (см. табл. 10)?

6. Для уничтожения инфекционных бактерий и вирусов в канализационные воды добавляется хлор. Растворенный хлор подвергается самоокислению — самовосстановлению с образованием хлорноватистой кислоты $HClO$, которая медленно разлагается с выделением кислорода. Как полагают, образующийся кислород реагирует с бактериями и вирусами, лишая их опасных свойств. С помощью хлора дезинфицируют воду плавательных бассейнов. Составьте уравнения реакций взаимодействия хлора с водой и разложения $HClO$.

7. В книге по комнатному цветоводству рекомендуют перед поливкой к 1 л водопроводной воды (обеззараженной хлором) добавить половину чайной ложки питьевой соды. В чем сущность происходящих при этом реакций? Для чего необходима такая добавка?

8. Какие продукты (молекулы, ионы) могут образоваться из органических веществ, содержащих C, H, N, S, P, при: а) аэробном разложении; б) анаэробном разложении?

9. Почему после появления на реке плотин вода в ней стала «цвести»? Почему появление сине-зеленых водорослей является тревожным признаком?

10. К каким последствиям в жизнедеятельности водоема приводит утечка нефти в результате крушения танкера?

11. Подтвердите примерами следующее высказывание лауреата Нобелевской премии (1909) В. Оствальда: «Почти все химические процессы, встречающиеся в природе — в организмах животных, в растениях или в земной коре, где жизнь невозможна... происходят в растворе».

После изучения темы «Гидросфера» вы должны уметь:

объяснять строение льда и жидкой воды, способность воды растворять вещества;

перечислять наиболее распространенные ионы в: а) морской воде; б) пресной воде;

объяснять реакции, приводящие к: а) превращению в природе карбонатных минералов в гидрокарбонаты; б) образованию накипи при кипячении воды; в) появлению ржавчины на поверхности водосливных раковин;

объяснять основные приемы подготовки питьевой воды для водопроводной сети;

обосновывать причины появления примесей в сточных водах и меры по их удалению;

различать аэробные и анаэробные процессы и объяснять их влияние на возможность самоочищения водоемов.

АТМОСФЕРА

§ 69. Химия атмосферы

При изучении материала этого параграфа воспользуйтесь шкалой электромагнитных измерений, приведенной на форзацах учебника по физике. В каком интервале энергий фотонов находятся кванты ультрафиолетового излучения?

Атмосфера Земли весьма сложная система. Ее состав существенно изменяется в зависимости от высоты. Вблизи уровня моря атмосфера имеет состав, приведенный в таблице 13. Как видно из этих данных, приблизительно 99% всего состава атмосферы приходится на долю двухатомных газов — азота N_2 и кислорода O_2. В верхних слоях атмосферы преобладает легкий одноатомный газ — гелий He.

Атмосфера, в особенности ее верхние слои, подвергается значительному воздействию солнечного излучения. Так, коротковолновое ультрафиолетовое излучение Солнца приводит к фотодиссоциации молекул кислорода на атомы:

$$O_2 + h\nu \longrightarrow 2O$$

Таблица 13. **Состав воздуха на уровне моря**

Компонент	Содержание, мол. доли
Азот N_2	0,78084
Кислород O_2	0,20948
Аргон Ar	0,00934
Оксид углерода (IV) CO_2	0,000330
Неон Ne	0,00001818
Гелий He	0,00000524
Метан CH_4	0,000002
Криптон Kr	0,00000114
Водород H_2	0,0000005
Оксид азота (I) N_2O	0,0000005
Ксенон Xe	0,000000057
В виде примесей в воздухе содержатся озон O_3, оксид серы (IV) SO_2, оксид азота (IV) NO_2, аммиак NH_3, оксид углерода (II) CO.	

Столкновение молекул O_2 и атомов O приводит к образованию молекул озона:

$$O_2+O=O_3$$

В свою очередь, озон способен поглощать солнечные лучи, что приводит к распаду его молекул:

$$O_3=O_2+O$$

Таким образом, в верхних слоях атмосферы под действием коротковолнового излучения Солнца устанавливается равновесие

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3$$

Фотодиссоциация молекул O_2 и O_3 происходит за счет поглощения коротковолнового излучения. Поэтому эти процессы играют важнейшую роль в сохранении жизни на Земле. Если бы не слой озона — озонный щит, коротковолновое излучение проникло бы к поверхности Земли и уничтожило все живое — и животных, и растения. Озон поглощает также инфракрасное излучение Земли. Тем самым озон препятствует ее охлаждению.

На состояние равновесия

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3$$

неблагоприятное влияние могут оказывать некоторые частицы, в особенности NO, Cl. Оксид азота (II) присутствует в верхних слоях атмосферы в незначительной концентрации. Но он играет роль катализатора распада молекул озона:

$$+\begin{array}{l} O_3+NO \longrightarrow O_2+NO_2 \\ NO_2+O \longrightarrow NO+O_2 \\ \hline O_3+O=2O_2 \end{array}$$

Одной из причин появления NO в верхних слоях атмосферы являются полеты в стратосферу сверхзвуковых самолетов. В двигателях внутреннего сгорания развиваются столь высокие температуры, что становится возможным синтез оксида азота (II)

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

и выброс его в атмосферу. Преодоление последствий широкого использования сверхзвуковых самолетов — одна из проблем защиты окружающей среды.

На озонный пояс вредное влияние оказывают хлорфторуглероды $CFCl_3$, CF_2Cl_2 и др. Молекулы этих соединений, попадая в верхние слои атмосферы, подвергаются фотолизу:

$$CF_2Cl_2 + h\nu \longrightarrow CF_2Cl\cdot + \cdot Cl$$

Атомы хлора подобно NO могут играть роль катализатора распада озона. Это может привести к появлению озонных дыр в атмосфере. Международные сообщества координируют свои действия, чтобы сохранить озонный щит планеты. В 1985 г. была принята конвенция, призывающая все страны мира к сохранению озонного слоя. В настоящее время принято решение об ограниченном использовании фреонов, с тем чтобы в последующем полностью освободиться от их применения. Замена веществ, опасных для озонного слоя, безопасными затрагивает значительную часть промышленной продукции (аэрозольные баллончики, холодильники, кондиционеры, топливные насосы, средства пожаротушения и многое другое).

? **1.** Составьте уравнения реакций разложения озона при каталитическом воздействии атомов хлора.

2. Как вы думаете, почему фотодиссоциации легче подвергаются молекулы O_2, а не N_2? При обосновании ответа можете воспользоваться энтальпиями образования атомов O и N (см. таблицу 1 приложения).

3. Почему в верхних слоях атмосферы появление свободных атомов кислорода более вероятно, чем в нижних слоях?

4. К какой области спектра относится излучение с длиной волны 242 нм и энергией $8{,}22 \cdot 10^{-18}$ Дж/молекула? При поиске ответа воспользуйтесь учебником «Физика-11».

5. Какова длина волны излучения, вызывающего фотодиссоциацию молекулы O_2? (Не забудьте, что энергия химической связи выражается в кДж/моль, а энергия кванта — в Дж/молекула. Энергию химической связи в O_2 определите по данным таблицы 1 приложения.)

6. В одном из проектов для восстановления озонного пояса Земли (ликвидация озонных дыр) предполагается использовать лазерное облучение кислорода в верхних слоях атмосферы. Для получения лазерного излучения предлагается использовать ядерный реактор. Составьте уравнения превращения кислорода в озон при действии лазерного излучения.

Лабораторное занятие 12
Спектры испускания и поглощения атомов

По учебнику «Физика-11» повторите параграфы, посвященные изучению спектров, и лабораторную работу «Наблюдение сплошного и линейчатых спектров». Подробно рассмотрите приведенные в этом учебнике на цветном рисунке спектры испускания и поглощения натрия, водорода, гелия.

Опыт 1. **Окраска пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов.** (Качественная реакция по окраске пламени.) Пользуясь проволокой, внесите в несветящееся пламя горелки поочередно соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Отметьте окраску пламени горелки. Почему окраска пламени при внесении солей зависит от природы составляющих их элементов?

Опыт 2. **Наблюдение спектра испускания атомов водорода (гелия, неона) с помощью спектроскопа.** Разрядную трубку, заполненную водородом (гелием, неоном), закрепите в штативе в вертикальном положении. Трубку присоедините к концам вторичной обмотки индукционной катушки. Установите спектроскоп так, чтобы его щель находилась на небольшом расстоянии от разрядной трубки и была расположена параллельно капилляру трубки. Индукционную катушку присоедините к источнику постоянного тока и включите ток. Рассмотрите через спектроскоп излучение разрядной трубки. Объясните наблюдаемое.

Опыт 3. **Наблюдение спектра поглощения атомов.** С помощью спектроскопа наблюдайте спектр испускания обычной электрической лампы накаливания. Между лампой и щелью спектроскопа поместите горелку, в пламя которой внесите кусочек асбеста, смоченного раствором хлорида натрия (асбест закрепите в штативе). Объясните наблюдаемое.

§ 70. Охрана атмосферы

1. Какие вы знаете источники загрязнения атмосферы: а) оксидами углерода, азота, серы; б) углеводородами; в) соединениями свинца? 2. Какие причины образования: а) кислотных дождей; б) парникового эффекта — вам известны?

Источниками загрязнения окружающей среды прежде всего являются тепловые электростанции, предприятия черной и цветной металлургии, автомобильный транспорт, предприятия для сжигания мусора и др. В атмосферу выбрасываются различные газы и пыль. Из космоса видны дымовые шлейфы и скопления дыма над крупными промышленными районами.

На состояние атмосферы существенное влияние оказывают продукты сгорания ископаемого топлива. За счет его сгорания ежегодно выбрасывается более 200 млн. т оксидов углерода, серы, азота.

Всеувеличивающееся содержание CO_2 в атмосфере вызывает так называемый *парниковый эффект*. Углекислый газ атмосферы

свободно пропускает на Землю излучение Солнца, но задерживает тепловое излучение Земли. Слой CO_2 играет такую же роль, как стекло в парнике. Дальнейшее накопление углекислого газа в атмосфере может привести к изменению климата на Земле. Есть опасения, что это вызовет таяние льда и катастрофическое повышение уровня Мирового океана.

Противоположный эффект вызывает накопление в атмосфере пыли. Она задерживает солнечные лучи. Это может привести к понижению температуры на Земле.

Наибольшие количества SO_2 выбрасывают предприятия цветной металлургии, осуществляющие окислительный обжиг сульфидных руд. При растворении в капельках влаги тумана, дождя, облаков оксида серы (IV) и других кислотных оксидов возникают *кислотные дожди* (с $pH < 5{,}6$). Это приводит к увеличению кислотности почвы и падению ее плодородия, гибели лесов и обитателей водоемов. Из-за переноса воздушных масс на большие расстояния кислотные дожди выпадают на расстоянии сотен километров от источника загрязнения атмосферы.

Кислотные дожди губительно действуют на строительные сооружения, памятники архитектуры, резко усиливают коррозию металлов.

Актуальна проблема выхлопных газов автотранспорта. Составные части выхлопных газов — это оксид углерода (II), оксиды азота, углеводороды, соединения свинца.

Оксид углерода (II) взаимодействует с гемоглобином (Hb) крови более чем в 200 раз активнее кислорода и снижает способность крови быть переносчиком кислорода. Даже незначительное содержание CO в крови вынуждает сердце работать интенсивнее, что приводит к преждевременному его износу. Суммарное уравнение взаимодействия O_2 и CO с гемоглобином (Hb):

$$HbO_2 + CO \rightleftharpoons HbCO + O_2$$

С увеличением концентрации CO в атмосфере все большая часть гемоглобина перестает участвовать в процессе переноса кислорода из воздуха к тканям и органам.

Выхлопные газы могут быть причиной образования смога над городами с интенсивным автомобильным движением. В двигателях внутреннего сгорания создаются условия образования оксида азота (II). Поэтому в выхлопных газах содержится NO, который на воздухе окисляется:

$$NO + {}^1/_2O_2 = NO_2$$

Под действием ультрафиолетового излучения Солнца молекулы NO_2 распадаются. Образовавшийся атомарный кислород с молекулами кислорода образует озон:

$$\begin{array}{c} NO_2 + h\nu = NO + O \\ O_2 + O = O_3 \\ \hline NO_2 + O_2 + h\nu = NO + O_3 \end{array}$$

Озон и атомарный кислород вступают в реакции с углеводородами, что приводит к образованию токсичных продуктов — смога — ядовитого загрязнения атмосферы.

В выхлопных газах содержатся также вредные для здоровья частицы свинца и его оксида.

Токсичные соединения металлов попадают в атмосферу с выбросами предприятий цветной и черной металлургии, а также в результате сжигания мусора и отходов.

Одним из кардинальных решений проблемы защиты окружающей среды является использование в качестве топлива водорода, а также применение топливных элементов.

Очистка газовых выбросов химических предприятий от оксидов азота основывается на каталитическом разложении, восстановлении природным газом или аммиаком. Очистка от SO_2 основана на превращении его в SO_3 и поглощении продукта водой.

? 1. Какие экологически опасные газы могут выбрасываться в атмосферу при работе следующих промышленных предприятий: а) тепловая электростанция; б) металлургический завод; в) завод по производству азотной кислоты, серной кислоты? Составьте уравнения реакций, приводящих к образованию экологически опасных выбросов на этих предприятиях.

2. Составьте уравнения реакций восстановления оксидов азота: а) природным газом (CH_4); б) аммиаком.

3. Вопросы для автолюбителей: а) Составьте уравнения реакций сжигания изооктана (компонента бензина) с образованием CO и CO_2. Как достигается полное сгорание бензина в двигателе внутреннего сгорания? б) Почему в двигателях внутреннего сгорания образуется оксид азота (II)? в) Для чего к бензину добавляется тетраэтилсвинец? Составьте уравнения сгорания тетраэтилсвинца с образованием частиц свинца и его оксида. г) Почему не рекомендуется собирать траву, растущую вдоль автодорог, для корма животным?

4. Кислотный дождь содержит серную кислоту. Объясните ее образование, имея в виду, что в состав пыли тепловых электростанций входят оксиды металлов, играющие роль катализатора окисления SO_2.

5. Приведите уравнения реакций, позволяющих объяснить, почему в загрязненном воздухе мрамор превращается в гипс.

6. Плотная дымка, окутывающая промышленные районы, представляет собой распыленный сульфат или нитрат аммония. Объясните их образование.

7. Парниковый эффект — результат преобразования световой энергии в теплоту. Обоснуйте это утверждение. К каким последствиям глобальных масштабов может привести повышение температуры на поверхности земного шара на 1,5—3 °С?

8. Прокомментируйте следующее утверждение: озон — парадоксальный газ. В верхних слоях атмосферы играет роль щита, защищающего нас от ультрафиолетового излучения. На уровне Земли озон является сильнодействующим загрязнителем: вызывает респираторные заболевания, разрушает леса, способствует парниковому эффекту.

После изучения темы «Атмосфера» проверьте, можете ли вы ответить на вопросы:

какие химические реакции приводят к образованию в стратосфере озона и какова его роль для сохранения жизни на Земле?

Какие процессы приводят к сокращению количества озона в атмосфере и появлению озонных дыр?

Каковы основные источники загрязнения атмосферы оксидом серы (IV) и каковы способы его утилизации?

Каковы причины образования фотохимического смога?

Каковы источники выброса оксида углерода (II) в атмосферу?

Вредное на здоровье действие оказывает оксид углерода (II). На какой реакции основано вытеснение из крови кислорода оксидом углерода (II), образующимся при курении?

Каково влияние оксида углерода (IV) атмосферы на среднюю температуру на Земле?

БИОСФЕРА

На земной поверхности нет химической силы, более постоянно действующей и более могущественной по своим конечным последствиям, чем живые организмы, взятые в целом.

В. И. Вернадский

Биосфера — оболочка Земли, в которой осуществляется деятельность живых организмов. Биосфера распространяется на нижнюю часть атмосферы, гидросферу и верхнюю часть литосферы. В биосфере сосредоточена большая часть природных ресурсов. Живым веществом созданы горючие ископаемые и осадочные породы, оно определяет образование многих руд и пр.

§ 71. Фотосинтез

1. Вычислите $\Delta H°$, $\Delta S°$ и $\Delta G°$ реакции синтеза глюкозы из оксида углерода (IV) и воды. Возможно ли самопроизвольное протекание этого процесса? Почему этот синтез осуществляется на Земле? **2.** По учебнику физики повторите понятия: световой квант, фотоны, шкала электромагнитных излучений, химическое действие света.

В биосфере осуществляется фотосинтез органических веществ, например:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Процесс синтеза сильно эндотермический, протекает с уменьшением энтропии, поэтому он может осуществляться лишь за счет внешнего мощного источника энергии. Таким источником является Солнце. Солнечные лучи (фотоны) поглощаются хлорофиллом зеленых растений, водорослей и некоторых бактерий. Это способствует целой цепи окислительно-восстановительных реакций. Их суммарное действие можно представить в виде двух стадий. На первой стадии происходит фотохимическое разложение воды с выделением кислорода:

$$H_2O \xrightarrow[\text{хлорофилл}]{\text{свет}} O_2 + H$$

На второй стадии атомарный водород и оксид углерода (IV) образуют углеводы состава CH_2O:

$$H + CO_2 \xrightarrow[\text{ферменты}]{} CH_2O$$

В этом процессе в качестве катализатора выступают ферменты.

Таким образом, в результате сложной цепи реакций солнечная энергия превращается в химическую энергию — энергию химических связей в углеводах.

В процессе фотосинтеза за счет деятельности зеленых растений и бактерий ежегодно поглощается около 300 млрд. т CO_2, выделяется 200 млрд. т O_2, синтезируется 150 млрд. т органических веществ, консервируется в форме химической энергии $45 \cdot 10^{18}$ кДж солнечной энергии. Ежегодно потребляемая при фотосинтезе энергия Солнца во много раз превышает количество энергии, потребляемое человечеством.

Фотосинтез изучали многие ученые. Одним из первых, кто обратил внимание на то, что зеленые растения «исправляют» воздух, испорченный дыханием, был английский ученый Дж. Пристли. Академик К. А. Тимирязев так описывает опыт Дж. Пристли: «18 августа 1772 года — эта дата стоит того, чтобы ее запомнить,— он производит свой знаменитый опыт, который раскрывает взаимное отношение, химическую антитезу двух миров — растительного и животного. Под опрокинутый над водой стеклянный цилиндр Пристли поместил зажженный огарок: через несколько минут он погас. Тогда Пристли просунул под цилиндр пучок свежесорванной травы (мяты) и оставил там его на несколько дней. По прошествии этого времени огарок, внесенный в этот сосуд, уже мог вновь гореть, а мышь — дышать. Что может быть проще и элементарнее этого опыта — его повторит любой ребенок, и тем не менее так незыблемо установлен один из самых общих законов природы, раскрывающий противоположность и гармоническую связь двух отделов живой природы».

Животные — высокоорганизованные системы, поэтому они характеризуются низкой энтропией. Но они не способны непосредственно использовать солнечную энергию. Для них источником энергии является энергия, запасенная в растительных и животных организмах. За счет этой энергии в организме животных

осуществляются эндотермические процессы синтеза соединений, способствующие их росту и развитию.

Деятельность фотосинтезирующих организмов оказывает оздоровляющее действие на климатические условия на Земле. Ежегодно в фотосинтез вовлекается около 5% всего CO_2 атмосферы и такое же количество CO_2 поступает за счет окислительных процессов в атмосферу. Нарушение этого равновесия может привести к повышению температуры среды и катастрофическим последствиям: наводнениям, разрушениям прибрежных городов и другим бедствиям.

Другой важный аспект фотосинтеза связан с энергетикой. Подсчитано, что более 95% всей потребляемой человечеством энергии обязано своим происхождением фотосинтезу. Так, каменный уголь представляет собой остатки прежних растений, в которых законсервирована солнечная энергия. По образному выражению индийского ученого Д. Бозе, «когда мы стоим у камина с пылающим углем, мы греемся на солнышке каменноугольной эпохи».

Внимание к фотосинтезу усилилось с развитием космонавтики. В совершающем длительный полет межпланетном корабле необходим источник кислорода для жизнедеятельности животных и человека.

Исследование фотосинтеза — одна из важнейших проблем, которую совместными усилиями решают химики, физики, биологи, ботаники, ученые других отраслей науки.

? 1. Объясните, к какому типу соединений относится хлорофилл (см. рис. 43).

2. Воспользуйтесь учебником физики для объяснения окраски хлорофилла.

3. Фотохимический синтез 1 моль глюкозы $C_6H_{12}O_6$ осуществляется при поглощении 48 квантов излучения Солнца. Вычислите тепловой эффект этой реакции, полагая, что поглощается 24 кванта красного света ($\lambda = 655$ нм) и 24 кванта синего света ($\lambda = 430$ нм).

§ 72. Биогеохимические процессы

Что вам известно о роли живых организмов в круговороте веществ и энергии в природе? Для ответа на этот вопрос воспользуйтесь учебником по биологии.

Химические процессы, протекающие в биосфере Земли при участии живых организмов, изучает *биогеохимия*. Роль живых организмов в происходящих на Земле химических процессах огромна. Они во многом определяют круговорот химических элементов в природе.

Весьма разнообразны биогеохимические процессы в морской воде. Обитающие в ней организмы (бактерии, кишечнополостные, моллюски, ракообразные и пр.) представляют собой своеобразные геохимические лаборатории. Эти организмы избирательно поглощают определенные химические элементы и после отмирания образуют осадки, богатые этими элементами.

Рассмотрим некоторые биогеохимические процессы.

Под воздействием живых организмов разлагается растворенный в морской воде гидрокарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- = CaCO_3 + CO_2 + H_2O, \quad \Delta H < 0$$

Образующийся $CaCO_3$ используется организмами для построения своего скелета (коралловые полипы), скорлупы (раковины, панцири). При этом совершается огромная работа. Например, установлено, что устрица для построения раковины пропускает через свой организм такое количество воды, которое в 50 тыс. раз превышает ее собственную массу.

После отмирания живых организмов возникают целые горы из раковин, коралловые рифы и острова. О животном или растительном происхождении таких месторождений известняков свидетельствуют микрофотографии (рис. 100).

Морские организмы концентрируют литий, стронций, фтор, бор, иод, бром и другие элементы. Это позволяет получать их соединения в промышленных масштабах. Вам известно, что один из путей получения иода основан на извлечении его из морских водорослей — ламинарий (морской капусты).

Большую роль в химической жизни Земли играют бактерии. Так, за счет энергии реакции

$$4Fe^{2+} + 2nH_2O + 3O_2 + 8\bar{e} = 2Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

существуют железобактерии. Они поглощают из окружающей среды ионы железа (II) и кислород. В болотах, канавах и прудах можно обнаружить рыхлые хлопья гидроксида железа — чехлы погибших колоний железобактерий. Эти колонии появляются в виде слизистого покрова и в подтекающих водопроводных трубах. Результатом биохимической деятельности железобактерий являются отложения «болотных» железных руд, в частности Керченского месторождения.

Весьма разнообразны химические реакции с участием микро-



Рис. 100. Микрофотография мела.

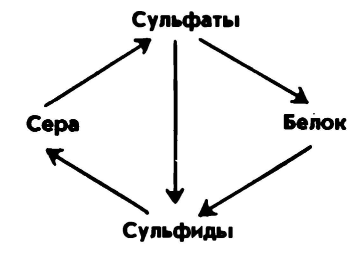


Рис. 101. Круговорот серы в природе.

организмов почвы. Масштабы их деятельности огромны. Ведь в 1 г почвы содержатся миллиарды бактерий. Среди них есть микроорганизмы, полезные для развития сельскохозяйственных культур.

Так, клубеньковые бактерии способны усваивать азот атмосферы и переводить его в соединения, доступные для усвоения растениями. Энергию для осуществления этого процесса бактерии получают от растения. Этот симбиоз бактерий и растения особо благоприятно сказывается на урожайности бобовых культур. Микроорганизмы, жизнедеятельность которых способствует накоплению в почве элементов питания растений, вводят в состав *бактериальных удобрений.*

Обсудим участие живых организмов в круговороте химических элементов на примере серы (рис. 101). Из почвы растения извлекают сульфаты. Сложная цепь превращений приводит к образованию в растении серосодержащих белковых веществ. Растения поедаются и усваиваются животными. После отмирания растений и животных содержащаяся в них сера под действием гнилостных бактерий превращается в сероводород:

$$\text{Сульфат} \xrightarrow[\text{растения}]{} \text{Белки} \xrightarrow[\text{гнилостные бактерии}]{} \text{Сероводород}$$

Такой процесс происходит на дне болот, в сточных трубах. Сероводород образуется также при восстановлении сульфатов микроорганизмами в глубине морей (например, Черного моря). Обычно поверхности моря сероводород не достигает, так как окисляется растворенным в верхних слоях моря кислородом.

Особый вид серобактерий необходимую для жизни энергию получает за счет реакции окисления сероводорода кислородом:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S, \quad \Delta H^\circ = -530 \text{ кДж}$$

Образующаяся сера откладывается в теле серобактерий (рис. 102), составляя иногда 95% их массы. Действие серобакте-

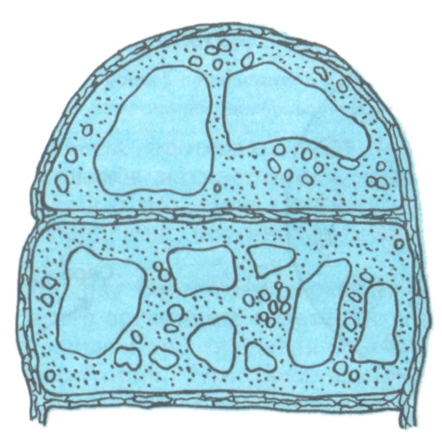


Рис. 102. Сера в теле серобактерии.

рий способствует уничтожению вредного для животных и растений сероводорода.

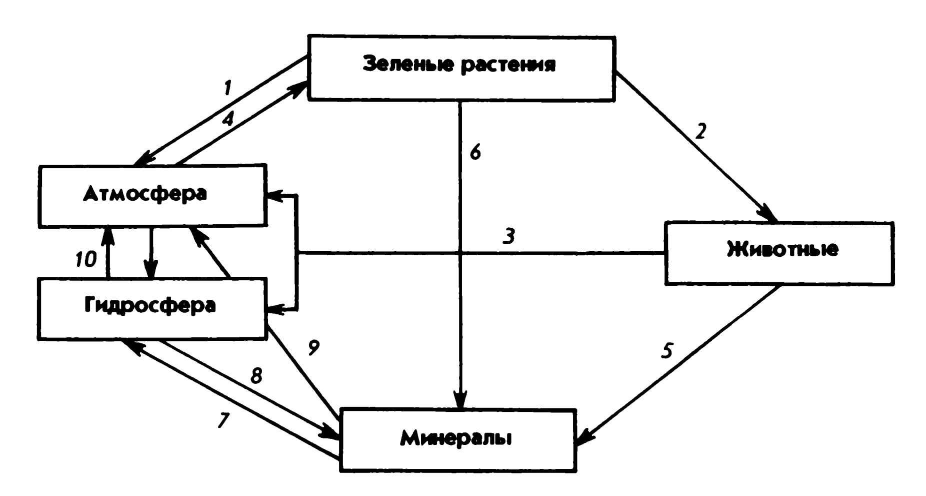
Накопившаяся в организме серобактерий сера в окислительной атмосфере воздуха может превращаться в кислородные соединения серы (IV) и серы (VI). Тем самым круговорот элемента серы в природе за счет действия живых организмов замыкается (см. рис. 101).

1. Как вы понимаете слова В. И. Вернадского о том, что «живое вещество есть самая мощная геологическая сила биосферы»? Ответ обоснуйте конкретными примерами.

2. На рисунке 103 показаны простейшие с известковой раковиной. За счет какой суммарной реакции образуется раковина простейших?

3. В круговорот химических элементов в природе вмешивается и человек, занимаясь хозяйственной деятельностью. Какие производства основаны на превращении природных сульфидов и серы в производные: а) серы (IV); б) серы (VI)? В обоснование ответа приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Проведите в классе дискуссию на тему «Круговорот углерода в природе», взяв за основу комментарии к следующим процессам:



1 — фотосинтез; *2* — использование в пищу травоядными животными; *3, 4* — дыхание растений и животных, тление их останков; *5, 6* — минерализация останков: образование торфа, угля, нефти; *7* — выветривание карбонатов (превращение в гидрокарбонаты) при действии CO_2 и H_2O; *8* — осаждение $CaCO_3$; формирование карбонатов раковин; *9* — разложение карбонатов при деятельности вулканов, действии азотной кислоты, образующейся при грозовых разрядах; *10* — равновесие $CO_{2(г)} \rightleftarrows CO_{2(р)}$.

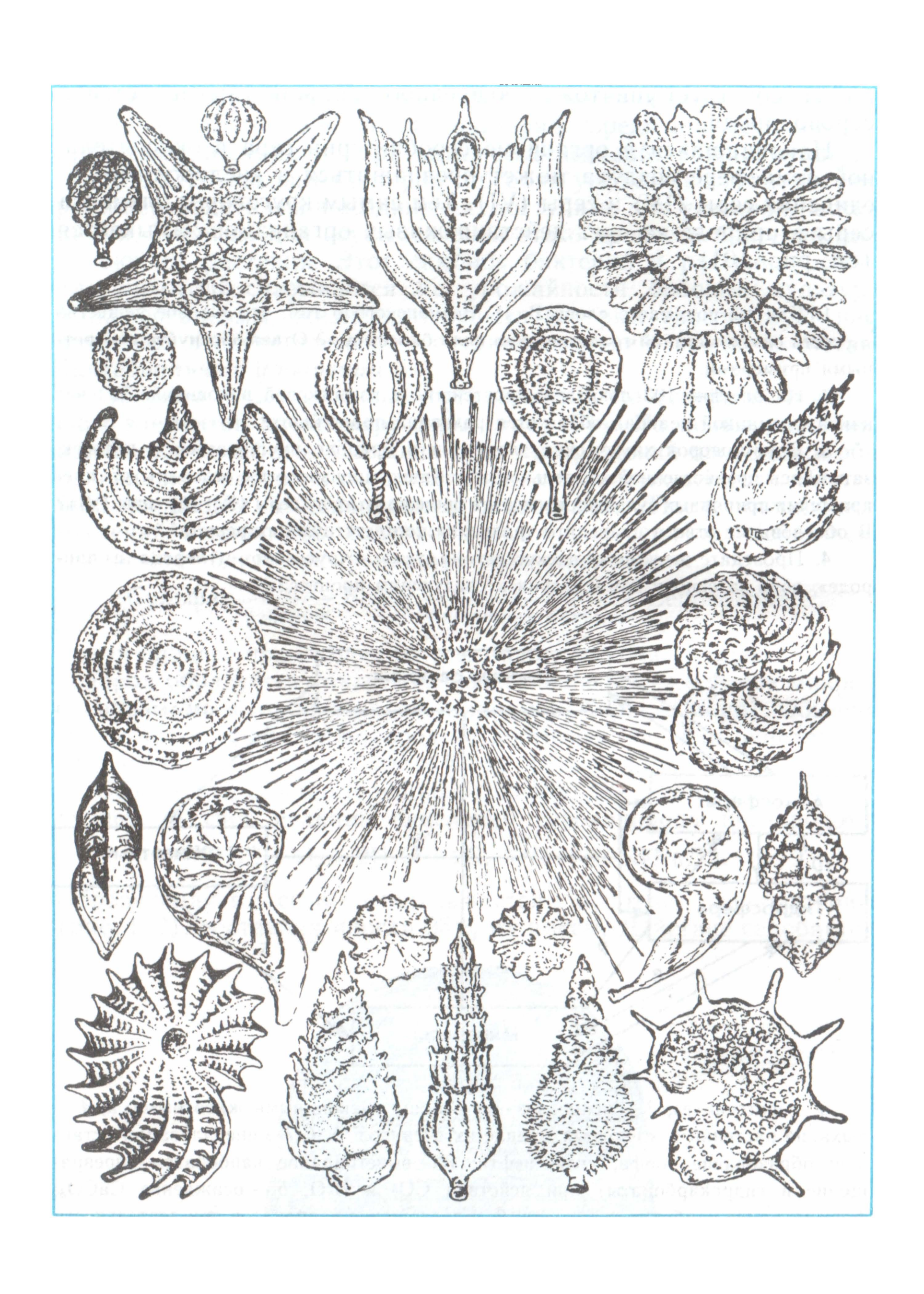


Рис. 103. Простейшие с известковой раковиной.

После изучения темы «Биосфера» вы должны уметь:

1. Объяснять роль биосферы в химии Земли.

2. Оценивать термодинамическую вероятность самопроизвольного процесса синтеза углеводов из оксида углерода (IV) и воды. Объяснять, какой внешний источник энергии способствует протеканию биохимического синтеза.

3. Обосновывать влияние фотосинтеза на состав атмосферы и климатические условия на Земле.

4. Приводить примеры, иллюстрирующие роль живых организмов в: а) образовании минералов; б) круговороте химических элементов на Земле.

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

Проблема химической экологии создана самим человеком и возникла как результат длительной, а в последнее столетие и чрезвычайно бурной производственной деятельности человечества.

В. А. Легасов

§ 73. Безотходное производство

...В химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье.

Д. И. Менделеев

В природе — литосфере, гидросфере, атмосфере — постоянно протекают разнообразные химические процессы. При этом, говоря словами академика А. П. Виноградова, «...вне поля деятельности человека биосфера организовалась, можно сказать, по принципу безотходного производства — продукты жизнедеятельности одних организмов жизненно необходимы другим; все утилизируется в великом биологическом круговороте биосферы».

Внедрение в этот круговорот хозяйственной деятельности человека сегодня столь велико, что может привести к катастрофическому нарушению баланса естественных процессов. Химическая промышленность выпускает огромное многообразие химических веществ, и их число продолжает расти по мере возрастания потребностей общества. Создаются все новые технологии и новые химические производства. Вступают в строй новые мощные тепловые электростанции, металлургические комбинаты, комбинаты горнодобывающей промышленности и пр. На каждого жителя развитых стран уже приходится не менее 20 т в год добываемого

минерального сырья. Практически во всех производствах имеются разнообразные промышленные отходы, загрязняющие природную среду. Кроме того, в окружающую среду выбрасываются бытовые отходы — использованные изделия из пластмасс, металлов и сплавов, стекла, керамики, бумаги и других материалов. Все это создает экологические проблемы, так как нарушает течение естественных процессов.

Важнейшей задачей химической технологии является создание производств, действующих по принципу безотходного производства. Сущность безотходной технологии можно выразить схемой:

Сырьевые ресурсы ⟶ Производство ⟶ Потребление ↓ Отходы ⟶ Вторичное сырье
Производство ⟶ Отходы

Это замкнутая экологическая система технологического круговорота сырья, продукции и отходов, наподобие природной. Напомним, что в биосфере продукты жизнедеятельности одних организмов используются другими организмами и в целом осуществляется саморегулирующийся биогеохимический круговорот веществ.

? 1. Как вы знаете, отходы бывают газообразными (CO_2, SO_2, и др.), жидкими (нефть и продукты ее переработки, растворы веществ и пр.), твердыми (зола, огарки, шлам и пр.). Приведите примеры промышленных производств, в которых возможны отходы (выбросы) этих продуктов.

2. Для производства какой химической продукции можно использовать следующие бытовые отходы: а) стекло; б) бумага; в) металл; г) пластмасса; д) керамика?

3. Как вы думаете, где можно использовать: а) доменный шлак; б) огарок сернокислотного производства?

4. Напомним, что получение фосфорной кислоты из апатита основано на взаимодействии серной кислоты с фосфатом кальция. Где можно использовать второй продукт этой реакции?

Комплексное использование химического сырья (Упражнения)

1. Прокомментируйте следующие слова академика А. Е. Ферсмана, сказанные им пятьдесят лет назад: «Комплексная идея в корне экономическая, создающая максимальные ценности с наименьшей затратой средств и энергии, но это идея не только сегодняшнего дня, это идея охраны наших богатств от хищнического расточения, идея использования сырья до конца, идея возможного сохранения наших природных запасов на будущее».

2. Примером комплексного использования сырья может служить переработка апатито-нефелиновой руды. Эту руду разделяют флотацией на апатит и нефелин.

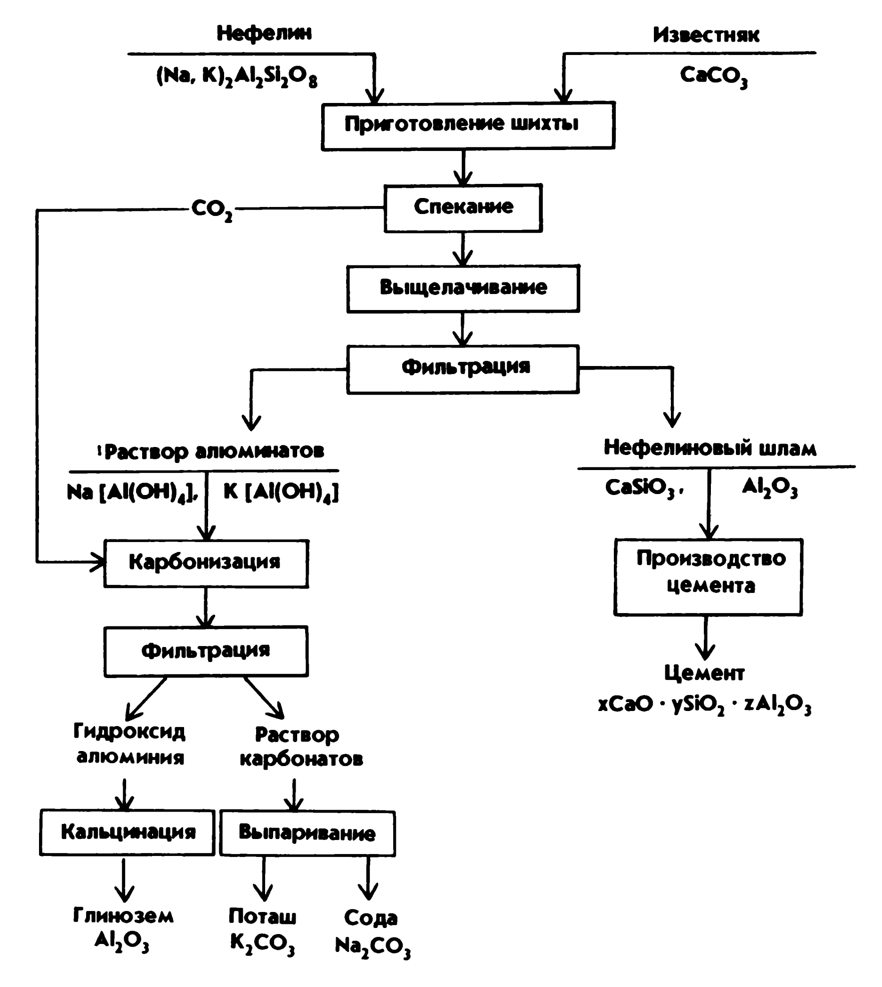


Рис. 104. Схема комплексной переработки нефелина.

При переработке нефелина $(Na, K)_2AlSi_2O_8$ получают глинозем (Al_2O_3), содовые продукты (Na_2CO_3, K_2CO_3) и цемент (рис. 104). Для этого нефелин и известняк спекают при 1300 °С. Из образовавшейся массы $NaAlO_2$, $KAlO_2$, $CaSiO_3$, $Ca(AlO_2)_2$ выщелачивают (извлекают) водой растворимые продукты. Образуется раствор гидроксоалюминатов натрия и калия ($K[Al(OH)_4]$, $Na[Al(OH)_4]$), а также шлам ($CaSiO_3$, Al_2O_3). Фильтрованием отделяют раствор от шлама. Через раствор пропускают образовавшийся ранее CO_2. Выделившийся в осадок $Al(OH)_3$ обезвоживают до образования глинозема.

Отделенный от осадка раствор выпаривают. Образуются со-

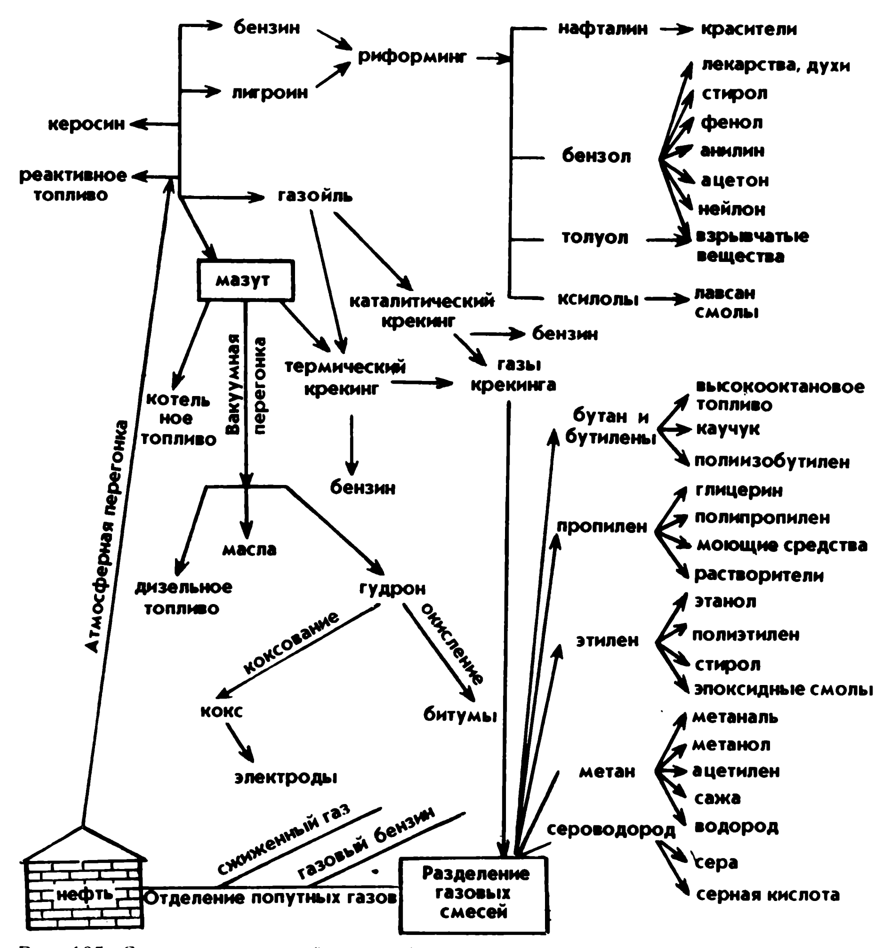


Рис. 105. Схема комплексной переработки нефти.

довые продукты — карбонаты натрия и калия — сода и поташ. Шлам используют для производства цемента.

Составьте уравнения реакций переработки нефелина.

3. Из апатита $Ca_5(PO_4)_3F$ разложением серной кислоты получают фосфорную кислоту, фосфорные удобрения, производные фтора, гипс. Составьте уравнения химической переработки апатита.

4. По безотходной технологии перерабатывают ильменит $FeTiO_3$. Для этого его спекают с коксом. Происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием железа, оксида титана (IV), оксида углерода (IV).

Из оксида титана (IV), нагревая его с коксом в потоке хлора, получают хлорид титана (IV). Полученный хлорид титана (IV)

представляет собой жидкость. Ее очищают от примесей перегонкой. Затем с помощью расплавленного магния в атмосфере аргона восстанавливают хлорид титана (IV) с образованием металлического титана (в качестве восстановителя можно применять натрий).

Второй продукт окислительно-восстановительного процесса — хлорид магния — подвергают электролизу. Образовавшийся металлический магний и хлор возвращают в производство.

Составьте уравнения реакций описанного метода комплексной переработки ильменита.

5. На рисунке 105 приведена принципиальная схема комплексной переработки нефти. Приведите по своему выбору десять уравнений реакций, иллюстрирующих процессы, входящие в комплексную переработку нефти.

§ 74. Ноосфера — сфера разума

Ноосфера — состояние биосферы, при котором разумная деятельность человека становится решающим фактором ее развития.

Энциклопедический словарь

Переход в новое эволюционное состояние — ноосферу — возможен лишь при сохранении циклов вещества и энергии, сложившихся в биосфере.

В. И. Вернадский

С развитием науки и техники создаются новые возможности охраны окружающей среды. Академик В. И. Вернадский еще в начале века отмечал, что наступит время, когда человек сделается основным фактором эволюции биосферы.

Биосфера сформировалась и функционирует за счет деятельности растений, животных, микроорганизмов. Сегодня в биосфере доминирующую роль играет человек. Его трудом выведены новые сорта растений и породы животных, появились бескрайние поля культурных растений, создаются каналы и новые моря, исчезают болота и пустыни, перемещаются огромные массы ископаемых пород, синтезируются новые материалы и химические элементы. Преобразующая деятельность человека сегодня распространяется на дно океана и космическое пространство. Всевозрастающее влияние человека на окружающую среду порождает сложные проблемы во взаимоотношениях человека с природой.

Человек — часть природы, поэтому и производственную его деятельность надо рассматривать в рамках природы и ее возможностей. В. И. Вернадский полагал, что человечеству предстоит научиться планомерно развивать биосферу, научиться такому об-

разцу поведения, который стимулировал бы дальнейший прогресс. В будущем средой обитания человека станет так называемая *ноосфера* («ноо» — по-гречески разум), где разумно и рационально организованные производство и потребление станут основой полной гармонии между человеческим обществом и природой.

В. И. Вернадский писал: «В геологической истории биосферы перед человеком открывается огромное будущее, если он поймет это и не будет употреблять свой разум и свой труд на самоистребление».

После изучения темы «Химическая экология» проверьте, можете ли вы:

объяснить сущность безотходного производства и привести примеры комплексного использования сырья;

оценить экологическую безопасность производств, расположенных в месте, где вы живете;

предложить рекомендации по утилизации отходов этих производств;

оценить свой вклад в охрану окружающей среды (бережное отношение к растительному и животному миру, водным бассейнам, участие в природоохранных мероприятиях, пропаганде экологических знаний, сборе вторичного сырья для утилизации и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

...непреходящая и главная задача химии — задача получения веществ с необходимыми свойствами.

В. И. Кузнецов

При изучении химии вы познакомились с понятиями, законами и теориями, которые позволяют объяснять свойства веществ, предвидеть возможность химической реакции и ее продукты. Каждое из понятий законов и теорий химии имеет свою сложную историю. С развитием химии они постоянно обогащаются новым содержанием и претерпевают изменения. Их развитие обусловлено потребностями человеческого общества в химической продукции: металлах и сплавах, строительных материалах, удобрениях и взрывчатых веществах, лекарствах, пластических массах, каучуке и резине и многом другом.

Развитие теоретических основ химии и химической технологии стимулирует необходимость совершенствования управления химической реакцией для получения веществ и материалов с заданными свойствами.

Историю становления теоретических основ химии можно представить в виде следующих этапов (рис. 106).

В период зарождения химии как науки (вторая половина XVII в.) возникло учение о составе веществ. Объяснение свойств веществ начали связывать с их составом, изменением состава веществ объяснялось химическое превращение. В этот период зарождаются способы определения состава веществ. Становление учения о составе веществ привело к открытию стехиометрических законов, развитию понятия химического элемента, атома, молекулы. Выдающуюся роль в развитии учения о составе веществ сыграло открытие Д. И. Менделеевым периодического закона и создание им периодической системы химических элементов. Это дало могучий толчок к исследованию природы атома и химического элемента, открытию и синтезу новых химических элементов.

Следующий этап развития химии и химического производства связан с зарождением структурной химии (XIX в.). Было замечено, что огромное разнообразие веществ растительного и животного происхождения образовано весьма небольшим числом химических элементов (углерод, водород, кислород, азот и некоторые другие). К тому же при одинаковом составе вещества имеют разные свойства. Это означает, что свойства веществ зависят не только от состава, но и от их структуры.

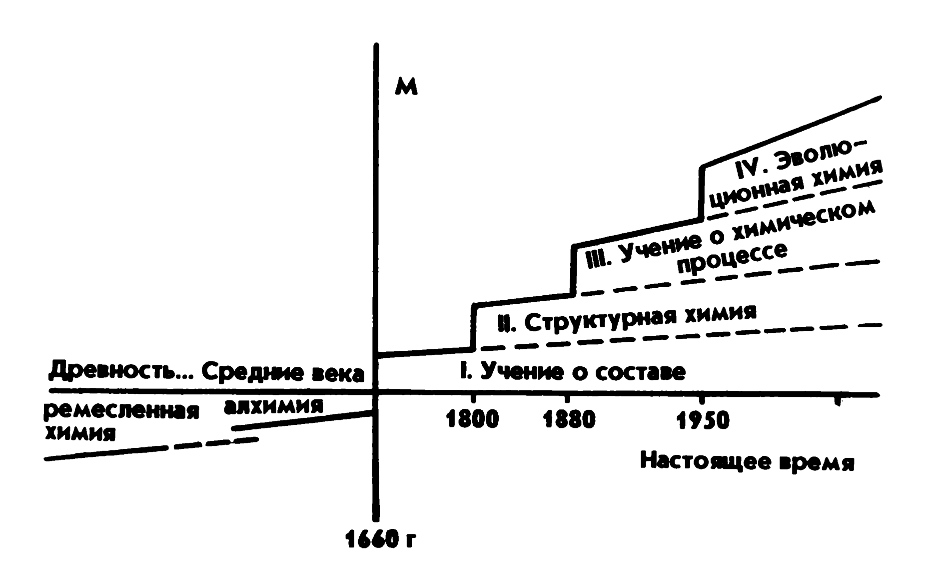


Рис. 106. Этапы развития теоретических основ химии.

Если при зарождении химии как науки главным направлением был химический анализ (установление состава веществ), то с появлением структурной химии — синтез. Сегодня структурная химия строится на квантово-механических представлениях о природе химической связи, строении молекул и кристаллов, на методах исследования структуры веществ, изучении влияния структуры на свойства веществ и пр.

Следующий этап развития химии (конец XIX в.) характеризуется возникновением и развитием учения о химическом процессе. Это было вызвано резким возрастанием потребностей и масштабов производства продуктов химической переработки нефтяного сырья прежде всего для получения автомобильного топлива, а в последующем и авиационного. Учение о химическом процессе включает термодинамику, кинетику химических реакций.

Сегодняшний этап развития химии и химической технологии характеризуется компьютеризацией научных исследований. Современные квантово-механические, структурные, термодинамические и кинетические представления позволяют с помощью мощных компьютеров, не проводя эксперимент, определять состав, строение некоторых химических соединений и условия их целенаправленного синтеза. Компьютерная техника внедряется в управление химическим процессом в промышленных условиях.

В наши дни наблюдается новый этап развития химии — *эволюционная химия*. Этот этап направлен на создание наиболее

экономичного и экологически чистого химического производства. Ставится задача в промышленных масштабах использовать закономерности химических превращений, происходящих в живой природе.

Итак, вы завершили изучение школьного курса химии. Надеемся, что в будущем вы с успехом будете использовать свои знания по химии.

В заключение позвольте привести вам слова Д. И. Менделеева: «Для того чтобы найти... надо уметь искать, надо предвидеть невидимое, ощутить предстоящее, не падать духом при неудачах и трудностях, настаивать и много трудиться».

Проверь свои знания!

Вы завершили изучение школьного курса химии. Попытайтесь обобщить и проверить полученные вами знания, обсудив основополагающие положения химической науки и химической технологии.

1. Сущность химической реакции.

2. Движущие силы самопроизвольного процесса. Взаимосвязь энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Взаимосвязь энергии Гиббса и электродного потенциала.

3. Обоснование деления химических реакций на реакции: а) с изменением, б) без изменения степеней окисления элементов.

4. Количественное описание принципиальной возможности химической реакции по изменению: а) энергии Гиббса; б) электродного потенциала.

5. Константа равновесия как количественная характеристика глубины протекания химического процесса. Виды константы равновесия (ионизации кислот, оснований, воды; образования комплекса; гидролиза; ионное произведение воды; произведение растворимости и пр.).

6. Условия одностороннего протекания реакций с изменением и без изменения степеней окисления элементов. Правила составления уравнений этих реакций.

7. Соли — соединения, образованные неорганическими (органическими) ионами. Примеры кристаллических решеток солей.

8. Неорганические и органические кислоты. Количественная характеристика их силы. Зависимость силы кислот от их строения.

9. Неорганические и органические основания. Их строение. Количественная характеристика силы оснований.

10. Управление химическим процессом: а) глубины протекания; б) скорости.

11. Сущность каталитического процесса.

12. Основные химические реакции в производстве: а) чугуна

и стали; б) серной кислоты; в) аммиака; г) азотной кислоты; д) фосфорных удобрений; е) азотных удобрений; ж) коксохимии; з) переработки нефти; и) пластмасс; к) каучука; л) спиртов.

Химические синтезы

Прежде чем приступить к эксперименту, тщательно подготовьтесь к его выполнению.

1. После получения задания познакомьтесь с описанием синтеза данного вещества.
2. Составьте уравнение реакции, лежащей в основе синтеза.
3. Проведите расчеты количества исходных веществ (их растворов), необходимых для получения заданного количества синтезируемого вещества. (Если вы забыли, как проводить те или иные расчеты, обратитесь к соответствующим разделам учебника, воспользовавшись предметным указателем.)
4. Составьте план эксперимента.
5. Подберите необходимые для работы посуду, приборы, реактивы.
6. План эксперимента и результаты расчетов покажите учителю и после разрешения приступайте к работе.

Строго придерживайтесь правил работы в лаборатории. При выполнении синтеза тщательно соблюдайте последовательность операций исследования.

7. После завершения работы полученное вещество взвесьте и рассчитайте выход продукта в процентах.
8. С небольшим количеством полученного вещества проделайте качественные реакции.
9. Синтезированное вещество поместите в пробирку, наклейте этикетку с его названием, указав свою фамилию и дату.
10. Препарат и лабораторный дневник с планом и отчетом по работе сдайте учителю.
11. Подберите литературу и подготовьте сообщение о строении, свойствах и способах получения и применении синтезированного вами вещества.

Четырехводный нитрат кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Кристаллогидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — прозрачные призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Температура плавления 42,5 °С. Нитрат кальция можно получить нейтрализацией гидроксида кальция азотной кислотой или при взаимодействии карбоната кальция и азотной кислоты.

Составьте уравнения этих реакций. По уравнению вычислите, какую массу карбоната (гидроксида) кальция следует взять для получения заданного количества кристаллогидрата. При синтезе используется 10%-ный раствор азотной кислоты. Рассчитайте, какой объем этого раствора потребуется для синтеза.

Синтез проводите следующим образом. К раствору азотной кислоты в колбе небольшими порциями прибавляйте карбонат (гидроксид) кальция.

Нерастворившийся осадок отфильтруйте и раствор упарьте на водяной бане до появления пленки кристалликов на его поверхности. Насыщенный раствор оставьте кристаллизоваться на несколько дней.

Вычислите выход продукта (в %) по массе взятого для синтеза карбоната (гидроксида) кальция.

Проведите качественные реакции на ионы Ca^{2+} и NO_3^-.

Предложите 2—3 других способа получения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и приведите уравнения реакций, на которых они основаны.

Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$

Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ — снежно-белый кристаллический порошок. Растворим в воде. При нагревании теряет воду и CO_2 и переходит в карбонат натрия Na_2CO_3.

Один из методов получения соды в промышленности основан на реакциях:

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4OH$$

$$NH_4OH + CO_2 \rightleftharpoons NH_4HCO_3$$

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

При синтезе используется насыщенный раствор NaCl и 25%-ный раствор аммиака.

Вычислите массу хлорида натрия, необходимого для приготовления 50 мл его насыщенного раствора при 20 °С. Насыщенный раствор хлорида натрия приготовьте в колбе. К раствору прибавьте 20 мл 25%-ного раствора аммиака. Затем через полученную смесь при 25—30 °С в течение 20 мин пропускайте довольно сильной струей оксид углерода (IV) из баллона или аппарата Киппа. Через 15 мин жидкость мутнеет, а затем из нее выделяется обильный осадок гидрокарбоната натрия.

Осадок отделите от раствора на воронке Бюхнера. Выпавшие кристаллы отделите от раствора и отожмите между листами фильтровальной бумаги.

Высушенный препарат взвесьте и вычислите выход продукта исходя из массы взятого для синтеза хлорида натрия.

Проведите качественную реакцию на гидрокарбонат-ионы и установите наличие ионов натрия по окраске пламени.

Объясните, почему в системе

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

равновесие смещено в сторону образования гидрокарбоната натрия.

Двуводный хлорид меди (II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$

Кристаллогидрат $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ — зелено-голубые призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Соль растворима в воде. Обезвоживается при 110 °C.

Кристаллогидрат можно получить при взаимодействии меди с соляной кислотой в присутствии окислителя. В качестве последнего можно взять азотную кислоту.

Составьте уравнение реакции получения $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ указанным способом.

Рассчитайте объем соляной кислоты ($\rho = 1{,}19$ г/см^3) и объем азотной кислоты ($\rho = 1{,}2$ г/см^3), требующиеся для получения заданного количества $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Рассчитайте массу меди, необходимую для синтеза кристаллогидрата.

Синтез проводите под тягой! В фарфоровую чашку с навеской меди прилейте соляную кислоту. Чашку поставьте на песчаную баню и при умеренном нагревании к смеси малыми порциями добавляйте азотную кислоту.

По окончании растворения меди раствор упарьте на $^1/_3$ объема и дайте охладиться. Образовавшиеся кристаллы отделите от раствора на воронке Бюхнера. Если кристаллы имеют зеленую окраску, то их следует перекристаллизовать. Взвесьте полученные кристаллы и вычислите процент выхода продукта.

Проведите качественные реакции, доказывающие, что полученное вещество — производное меди (II) и хлорид-ионов.

Предложите 2—3 других метода получения хлорида меди (II).

Трехводный нитрат меди (II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Кристаллогидрат $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ — темно-синие призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Температура плавления 114,5 °C. При сильном нагревании разлагается до оксида меди (II). Во влажном воздухе расплывается.

Один из способов получения $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ основан на взаимодействии меди с азотной кислотой ($\rho = 1{,}18$ г/см^3). Составьте уравнение этой реакции. Вычислите, какое количество меди и раствора азотной кислоты понадобится для получения заданного количества кристаллогидрата.

Взвесьте рассчитанное количество меди и отмерьте вычисленный объем азотной кислоты.

Взаимодействие меди с азотной кислотой *проводится в вытяжном шкафу*! К навеске меди в фарфоровой чашке прилейте отмеренный объем азотной кислоты. Чашку со смесью поместите на песчаную баню и слегка нагрейте. Когда интенсивность выделения оксидов азота несколько уменьшится, нагревание усильте. При полном растворении меди нагревание прекратите.

После охлаждения к смеси прилейте равный ей объем дистиллированной воды. Полученный раствор отфильтруйте. Фильтрат

выпарьте до появления пленки кристаллов на поверхности раствора. Раствору дайте охладиться. Обратите внимание на форму образующихся кристаллов.

Проведите качественные реакции на ионы Cu^{2+} и NO_3^-.

Предложите 2—3 других метода получения $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и приведите уравнения реакций, на которых они основаны.

Одноводный сульфат тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$

Кристаллогидрат $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ образуется при взаимодействии в растворе сульфата меди (II) и аммиака. Для синтеза можно взять медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Составьте уравнение реакции получения $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

Вычислите необходимое количество медного купороса и 25%-ного раствора аммиака ($\rho = 0{,}9$ г/см^3) для синтеза заданного продукта.

Из навески медного купороса приготовьте насыщенный при 20 °C раствор. (Данные по растворимости веществ найдите в справочнике.)

Синтез проводите под тягой! Отмерьте удвоенный объем раствора аммиака против расчетного (для смещения равновесия в сторону образования аммиаката). Раствор медного купороса нагрейте до кипения. После этого при энергичном перемешивании стеклянной палочкой постепенно прибавляйте к раствору медного купороса раствор аммиака до полного растворения выпавшего вначале осадка.

К полученному темно-синему раствору аммиаката меди (II) прилейте по каплям без перемешивания этиловый спирт. (Объем спирта возьмите равным объему раствора аммиака.) Раствор оставьте для кристаллизации на несколько часов. Выпавшие кристаллы отсосите на воронке Бюхнера.

Полученный препарат взвесьте и вычислите процент выхода продукта.

Проделайте качественные реакции на аммиак, сульфат-ион и ионы меди (II).

Алюмокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

Квасцами называются соли состава $M_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, где M^+—Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+; M—Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Ga^{3+}.

Алюмокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ — бесцветные прозрачные кристаллы октаэдрической формы. Малорастворимы в воде и очень хорошо в горячей воде. При нагревании теряют воду, превращаясь в белый порошок.

Алюмокалиевые квасцы можно получить, сливая растворы K_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$. Составьте уравнение реакции.

Для получения квасцов берут 20%-ный раствор K_2SO_4 и 50%-ный раствор $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Рассчитайте, сколько потребуется исходных веществ для синтеза данного количества алюмокалиевых квасцов.

Приготовьте растворы и нагрейте их до кипения. Затем их слейте и оставьте для кристаллизации.

Для получения отдельных крупных кристаллов правильной формы нужно внести в охлажденный раствор «кристаллик-затравку», закрепленную на нитке.

Кристаллы отделите от маточного раствора и высушите с помощью фильтровальной бумаги. Маточный раствор слейте в специальную банку.

Взвесьте продукт и вычислите его выход.

Проведите качественные реакции на ионы Al^{3+} и SO_4^{2-}. Проверьте окраску пламени горелки при внесении в него полученных квасцов.

Хромово-калиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

Хромово-калиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ — темно-фиолетовые, просвечивающие рубиново-красным цветом октаэдрические кристаллы. На воздухе квасцы выветриваются, покрываясь лиловым налетом. В воде квасцы растворяются.

Хромово-калиевые квасцы можно получить восстановлением дихромата (VI) калия $K_2Cr_2O_7$ в присутствии серной кислоты. В качестве восстановителя можно взять этанол. Реакция выражается уравнением

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_5OH + 17H_2O = \\ = K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + 3C_2H_4O$$

Рассчитайте, сколько дихромата (VI) калия $K_2Cr_2O_7$ потребуется для синтеза заданного количества хромово-калиевых квасцов. Для синтеза нужно взять концентрированную серную кислоту ($\rho = 1,84$ г/см^3) из расчета 2,8—3,0 мл на 1 г взятой соли $K_2Cr_2O_7$. Этанол нужно взять из расчета 1—1,5 мл на 1 г $K_2Cr_2O_7$.

Навеску $K_2Cr_2O_7$ растворите в таком количестве воды, чтобы получился 10%-ный раствор. К полученному раствору добавьте небольшими порциями концентрированную серную кислоту при непрерывном перемешивании и охлаждении снегом или током холодной воды. После этого прибавьте небольшими порциями этиловый спирт при перемешивании. Раствор приобретает темную окраску и запах гнилых яблок. Раствор оставьте на несколько дней для кристаллизации.

Выпавшие кристаллы отделите от раствора на воронке Бюхнера. Фильтрат слейте в специальную банку.

Продукт синтеза взвесьте и вычислите процент выхода продукта.

Проделайте качественные реакции на ионы K^+, Cr^{3+}, SO_4^{2-}. Для получения крупных кристаллов квасцов проведите операции, приведенные в предыдущей работе.

Иодид свинца (II) PbI_2

Иодид свинца (II) PbI_2 — желтый порошок, в крупнокристаллическом виде — блестящие золотистые листочки. В воде PbI_2 растворяется очень мало.

Иодид свинца (II) можно получить по реакции обмена в растворах солей. Для этого берут раствор ацетата свинца (II) $Pb(C_2H_3O_2)_2$ и раствор иодида калия KI.

Составьте уравнение этой реакции. Вычислите, сколько потребуется 10%-ного раствора KI и кристаллогидрата $Pb(C_2H_3O_2)_2 \times \times 3H_2O$ для получения заданной массы иодида свинца (II).

К раствору KI, подкисленному уксусной кислотой, прилейте **тонкой струйкой раствор ацетата свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Образует**ся желтый осадок. Для получения более крупных кристаллов PbI_2 осадок растворите в большом объеме воды при нагревании, добавив 1—2 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор оставьте кристаллизоваться при охлаждении. Обратите внимание на образование золотистых листочков — кристалликов PbI_2.

Кристаллы отсосите на воронке Бюхнера. Кристаллы высушите и взвесьте. Вычислите выход продукта.

Кристаллический иод I_2

В настоящей работе вам предстоит выделить иод из «лабораторных остатков», собранных по завершении опытов с участием соединений иода. В этих «остатках» иод содержится как в свободном, так и в связанном состоянии (в степени окисления —1). Для выделения иода I_2 иодные остатки окисляют с помощью дихромата (VI) калия $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде. Этот процесс можно передать уравнением

$$6I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

К 1 л иодных остатков прилейте 1,5 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см^3) и 10—40 мл насыщенного при 20 °С раствора дихромата (VI) калия. Через 5—6 ч жидкость с осадка слейте сифоном. Оставшийся иод отфильтруйте на воронке Шотта, промойте 3—4 раза водой и высушите в эксикаторе над серной кислотой.

Сухой иод разотрите в ступке с несколькими кристалликами иодида калия KI. Полученную смесь перенесите в колбу и подвергните возгонке. Кристаллы иода, образующиеся на стенках колбы, периодически высыпайте в бокс с помощью стеклянного шпателя.

Иод — хрупкие темно-серые с металлическим блеском кристаллы ромбической формы. Малорастворим в воде, хорошо растворим в спирте. Пары иода раздражающе действуют на слизистые оболочки. *Работы проводите под тягой!*

Аммиакат никеля $NiCl_2 \cdot 6NH_3$

Рассчитайте количество дихлорида никеля, необходимое для получения заданного количества $NiCl_2 \cdot 6NH_3$. Взятую навеску $NiCl_2$ растворите в возможно малом количестве воды. К раствору прилейте концентрированный раствор аммиака до растворения выпавшего осадка. Раствор отфильтруйте. К фильтрату прибавьте смесь равных объемов концентрированных растворов аммиака и хлорида аммония. (Для полного осаждения $NiCl_2 \cdot 6NH_3$ на каждые 4 г исходного $NiCl_2$ требуется около 10 мл этого раствора.)

Выпавший осадок промойте декантацией 2—3 раза аммиачным раствором хлорида аммония, затем последовательно концентрированным раствором аммиака, спиртовым раствором аммиака и, наконец, спиртом.

Продукт $NiCl_2 \cdot 6NH_3$ при нагревании разлагается, поэтому сушить его следует осторожно, при температуре не выше 40 °C, и хранить в хорошо закупоренной банке.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. **Термодинамические константы некоторых веществ**

Вещество	$\Delta H^\circ_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	$\Delta G^\circ_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	ΔS°_{298} Дж/(К·моль)
$Ag_{(к)}$	0	0	42,5
$Ag^{+}_{(р)}$	105,5	77,12	72,80
$AgCl_{(к)}$	−127,1	−109,8	96,1
$Al_{(к)}$	0	0	28,3
$Al^{3+}_{(р)}$	−530,0	−490,0	−301
$AlCl_{3\ (к)}$	−704,2	−628,6	−109,3
$Al(OH)_{3\ (к)}$	−1315	−1157	70,1
$Al(OH)^{-}_{4\ (р)}$	−1507,5	−1307,5	89,7
$Al_2O_{3\ (к)}$	−1676	−1582	50,9
$Al_2(SO_4)_{3\ (к)}$	−3442,2	−3101	239,2
$Au_2O_{3\ (к)}$	−12,9	78,6	125,5
$Ba_{(к)}$	0	0	67
$Ba^{2+}_{(р)}$	−538,0	−561,0	9,6
$BaCO_{3(к)}$	−1219	−1139	112
$BaO_{(к)}$	−558,1	−528,4	70,3
$BaSO_{4\ (к)}$	−1465,0	−1353,0	132,0
$C_{(г)}$	712,5	669,7	157,99
$C_{(алмаз,\ к)}$	1,83	2,8	2,3
$C_{(графит,\ к)}$	0	0	5,7
$CCl_{4\ (г)}$	−102,9	−60,6	309,7
$CCl_{4\ (ж)}$	−135,4	−64,7	214,6
$CH_{4\ (г)}$	−74,9	−50,8	186,2
$CH_3OH_{(г)}$	−201,2	−161,9	237,6
$CH_3OH_{(ж)}$	−238,6	−166,2	126,8
$CH_3COOH_{(ж)}$	−457,0	−392,4	159,8
$C_2H_{2(г)}$	226,7	209,2	200,8
$C_2H_{4(г)}$	52,3	68,1	219,4
$C_2H_{6(г)}$	−84,7	−32,9	229,5
$C_2H_5OH_{(ж)}$	−227,7	−174,8	160,7
$C_3H_{8(г)}$	−103,8	−23,5	269,9

Вещество	$\Delta H^\circ_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	$\Delta G^\circ_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	ΔS°_{298} Дж/(К·моль)
н—$C_4H_{10(г)}$	−124,7	−15,7	310,0
$C_6H_{6(г)}$	82,9	129,7	269,2
$C_6H_{6(ж)}$	49,0	124,5	172,8
$C_8H_{18(ж)}$	−250,0	6,5	360,8
$C_6H_{12}O_{6(т)}$	−1260	−919,2	288,9
$CO_{(г)}$	−110,5	−137,1	197,5
$CO_{2(г)}$	−393,5	−394,4	213,7
$CO_3^{2-}{}_{(р)}$	−676,3	−528,1	−54,9
$HCO_3^-{}_{(р)}$	−691,1	−587,1	95,0
$H_2CO_{3(р)}$	−699,5	−619,2	187,4
$Ca_{(к)}$	0	0	41,63
$Ca^{2+}{}_{(р)}$	−542,96	−553,0	−55,2
$CaC_{2(к)}$	−62		70
$CaCO_{3(к)}$	−1206,9	−1128,8	92,9
$CaF_{2(к)}$	−1214,5	−1161,9	68,9
$CaO_{(к)}$	−635,5	−604,2	39,7
$Ca(OH)_{2(к)}$	−986,0	−896,8	76,1
$Ca_3(PO_4)_{2(к)}$	−4123,6	−3887,6	236
$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(к)}$	−2023,98	−1798,7	194,3
$CaSiO_{3(к)}$	−1636	−1550,8	81,98
$Cl_{(г)}$	121,3	105,3	165,1
$Cl^-{}_{(р)}$	−167,2	−131,4	56,6
$Cl_{2(г)}$	0	0	222,9
$HCl_{(г)}$	−91,8	−94,8	186,8
$Cu_{(г)}$	339,3	299,7	166,3
$Cu_{(к)}$	0	0	33,1
$Cu^{2+}{}_{(р)}$	66,99	65,6	−92,8
$CuCl_{2(к)}$	−215,6	−171,4	108,1
$CuO_{(к)}$	−162	−129,4	42,6
$Cu(OH)_{2(к)}$	−444,3	−359,4	84
$(CuOH)_2CO_{3\ (к)}$	−1051	−900,9	24,6
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	−2279,4	−1979,9	300
$Fe_{(г)}$	416,3	370,7	180,4
$Fe_{(к)}$	0	0	27,1
$Fe^{2+}{}_{(р)}$	−87,2	−78,96	−130,96
Fe^{3+}	−46,4	−4,5	−309,2
$FeCl_{2(к)}$	−341,7	−302,3	118,0
$FeCl_{3(к)}$	−396,2	−340,2	145,6
$FeO_{(к)}$	−264,8	−244,3	60,7
$Fe_2O_{3(к)}$	−822,2	−740,3	87,4
$Fe_3O_{4(к)}$	−1117,1	−1014,2	146,2

Продолжение

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	$\Delta G^{\circ}_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	ΔS°_{298} Дж/(К·моль)
$Fe(OH)_{2\,(к)}$	−561,7	−479,7	88
$Fe(OH)_{3\,(к)}$	−826,6	−699,6	105
$FeS_{(к)}$	−100,4	−100,8	60,3
$FeS_{2\,(к)}$	−163,2	−151,8	52,9
$FeSO_{4\,(к)}$	−929,5	−825,5	121,0
$H_{(г)}$	217,98	203,3	114,6
$H^{+}_{(р)}$	0	0	0
$H_{2\,(г)}$	0	0	130,5
$K_{(г)}$	89,2	60,7	160,2
$K^{+}_{(р)}$	−251,2	−281,3	102,5
$K_2CO_{3(к)}$	−1146,1	−1059,8	156,3
$KCl_{(к)}$	−435,9	−408,9	82,6
$KClO_{3\,(к)}$	−391,2	−289,9	142,97
$KOH_{(к)}$	−425,8	−380,2	79,3
$K_2SO_{4\,(к)}$	−1433,7	−1316,4	175,7
$Mg^{2+}_{(р)}$	−467,0	−455,1	138
$MgCO_{3\,(к)}$	−1113	−1029,3	65,7
$MgO_{(к)}$	−601,8	−569,6	26,9
$Mn_3O_{4\,(к)}$	−1387,6	−1282,9	154,8
$N_{(г)}$	472,8	455,5	153,2
$N_{2\,(г)}$	0	0	199,9
$NH_{3\,(г)}$	−46,2	−16,7	192,6
$NH_{4\,(р)}$	−132,4	−79,5	−114,4
$NH_4Cl_{(к)}$	−314,2	−203,2	95,8
$NO_{(г)}$	90,3	86,6	210,6
$NO_{2(г)}$	33	51,5	240,2
$NO_3^{-}{}_{(р)}$	−207,5	−111,7	147,3
$N_2O_{(г)}$	82,1	104,2	220,0
$N_2O_{3\,(г)}$	83,3	−140,6	307,3
$N_2O_{5\,(г)}$	13,3	117,1	355,6
$HNO_{3\,(ж)}$	−174,1	−80,8	156,6
$Na_{(г)}$	108,3	77,3	153,6
$Na^{+}_{(р)}$	−239,9	−262,1	58,9
$NaCl_{(к)}$	−411,1	−384,0	72,1
$NaNO_{3(к)}$	−466,7	−365,9	116
$O_{(г)}$	246,8	231,8	160,9
$O_{2\,(г)}$	0	0	205,0
$OH^{-}_{(р)}$	−230,2	−157,4	—
$H_2O_{(г)}$	−241,8	−228,6	188,7
$H_2O_{(ж)}$	−285,8	−237,2	70,1
$S_{(к)}$	0	0	31,9

Вещество	$\Delta H^\circ_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	$\Delta G^\circ_{обр.\ 298}$ (кДж/моль)	ΔS°_{298} Дж/(К·моль)
$SO_{2(г)}$	−296,9	−300,2	248,1
$SO_{3(к)}$	−454,5	−369	52,3
SO_4^{2-}	−910,8	−744,9	20,1
$H_2S_{(р)}$	−21	−33,8	205,7
$H_2SO_{4(ж)}$	−814,2	−690,3	156,9
$SiO_{2(к)}$	−908,3	−854,2	42,7
$Zn_{(к)}$	0	0	41,6
$Zn^{2+}{}_{(р)}$	−153,7	−147,3	−110,7

Таблица 2. **Стандартные молярные энтальпии сгорания**

Вещество	$\Delta H^\circ_{гор}$ (кДж/моль)
Водород $H_{2(г)}$	−285,5
Графит $C_{(т)}$	−393,5
Оксид углерода (II) $CO_{(г)}$	−283,0
Метан $CH_{4(г)}$	−290,2
Этен $C_2H_{4(г)}$	−1410,9
Этан $C_2H_{6(г)}$	−1559,7
Пропан C_3H_8	−2219,7
Бутан C_4H_{10}	−2878,6
Пентан C_5H_{12}	−3520
Гексан C_6H_{14}	−4195
Бензол $C_6H_{6(ж)}$	−3267,4
Метанол $CH_3OH_{(ж)}$	−726,3
Этанол $C_2H_5OH_{(ж)}$	−1366,9
Глюкоза $C_6H_{12}O_{6(т)}$	−2816,0

Таблица 3. **Состав природного газа**

Компонент газа	Содержание (об.%)
Метан CH_4	88—95
Этан C_2H_6	3—8
Пропан C_3H_8	0,7—2,0
Бутан C_4H_{10}	0,2—0,7
Пентан C_5H_{12}	0,03—0,5
Диоксид углерода CO_2	0,6—2,0
Азот N	0,3—3,0
Гелий He	0,01—0,5

Таблица 4. **Радиус и энергия ионизации атомов некоторых элементов**

Атомный номер элемента	Элемент	Радиус атома, нм	Процесс ионизации	Энергия ионизации, $\Delta H^\circ_{иониз}$, кДж/моль
1	H	0,053	$H \longrightarrow H^+$	1318,2
2	Li	0,159	$Li \longrightarrow Li^+$	520,2
3	Be	0,104	$Be \longrightarrow Be^{2+}$	2656,6
11	Na	0,171	$Na \longrightarrow Na^+$	495,8
12	Mg	0,128	$Mg \longrightarrow Mg^{2+}$	2188,4
13	Al	0,131	$Al \longrightarrow Al^{3+}$	5138,2
19	K	0,216	$K \longrightarrow K^+$	418,8
20	Ca	0,169	$Ca \longrightarrow Ca^{2+}$	1735,3
24	Cr	0,143	$Cr \longrightarrow Cr^{3+}$	5234,7
25	Mn	0,128	$Mn \longrightarrow Mn^{2+}$	2226,4
26	Fe	0,123	$Fe \longrightarrow Fe^{2+}$	2323,0
			$Fe \longrightarrow Fe^{3+}$	5274,0
27	Co	0,118	$Co \longrightarrow Co^{2+}$	2405,0
28	Ni	0,114	$Ni \longrightarrow Ni^{2+}$	2487,7
29	Cu	0,119	$Cu \longrightarrow Cu^{2+}$	2710,1
30	Zn	0,107	$Zn \longrightarrow Zn^{2+}$	2646,9
37	Rb	0,229	$Rb \longrightarrow Rb^+$	403,0
38	Sr	0,184	$Sr \longrightarrow Sr^{2+}$	1613,6
47	Ag	0,128	$Ag \longrightarrow Ag^+$	731,0
48	Cd	0,118	$Cd \longrightarrow Cd^{2+}$	2499,2
50	Sn	0,124	$Sn \longrightarrow Sn^{2+}$	1419,7
55	Cs	0,252	$Cs \longrightarrow Cs^+$	375,7
56	Ba	0,206	$Ba \longrightarrow Ba^{2+}$	1468,0
80	Hg	0,113	$Hg \longrightarrow Hg^{2+}$	2816,8
82	Pb	0,22	$Pb \longrightarrow Pb^{2+}$	2166,0

Таблица 5. **Энтальпия гидратации некоторых ионов**

Ион	Энтальпия гидратации, кДж/моль	Ион	Энтальпия гидратации, кДж/моль
Ag^+	—489,5	Li^+	—531,4
Al^{3+}	—4707,0	Mg^{2+}	—1953,9
Ba^{2+}	—1338,9	Mn^{2+}	—1878,6
Ca^{2+}	—1615,0	Na^+	—422,6
Cd^{2+}	—1836,7	Ni^{2+}	—2138,0
Cs^+	—280,3	Pb^{2+}	—1514,6
Cu^{2+}	—2129,6	Rb^{2+}	—313,8
H^+	—1108,7	Sr^{2+}	—1476,9
Hg^{2+}	—1850,3	Zn^{2+}	—2075,3
K^+	—338,9		

Таблица 6. **Константы ионизации кислот (K)**

Кислота	Формула	K[1]
Азотная	HNO_3	43,6
Азотистая	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Бромная	$HBrO_4$	$\sim 10^8$
Бромоводородная	HBr	$1 \cdot 10^9$
Германиевая	H_4GeO_4	(I) $7,9 \cdot 10^{-10}$
Иодная	H_5IO_6	(I) $3,1 \cdot 10^{-2}$ (II) $7,08 \cdot 10^{-9}$ (III) $2,5 \cdot 10^{-15}$
Иодоводородная	HI	$1,0 \cdot 10^{11}$
Кремниевая (орто)	H_4SiO_4	(I) $2 \cdot 10^{-10}$ (II) $2 \cdot 10^{-12}$
Марганцевая	$HMnO_4$	$2 \cdot 10^2$
Мышьяковая	H_3AsO_4	(I) $5,9 \cdot 10^{-3}$
Серная	H_2SO_4	(I) $1 \cdot 10^3$ (II) $1,2 \cdot 10^{-2}$
Сероводородная	H_2S	(I) $6 \cdot 10^{-8}$ (II) $1 \cdot 10^{-14}$
Теллуроводородная	H_2Te	(I) $2 \cdot 10^{-8}$
Угольная	H_2CO_3	(I) $1,32 \cdot 10^{-4}$ (II) $4,84 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	(I) $7,5 \cdot 10^{-3}$ (II) $6,31 \cdot 10^{-8}$ (III) $5,0 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$
Хлорная	$HClO_4$	10^8
Хлороводородная	HCl	$1 \cdot 10^7$
Хромовая	H_2CrO_4	(I) $1 \cdot 10$

[1] Римские цифры указывают ступень ионизации.

Таблица 7. **Растворимость неорганических веществ в воде при комнатной температуре**

	Br^-	CO_3^{2-}	Cl^-	F^-	I^-	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_4^{2-}
Ag^+	Н	Н	Н	Р	Н	Р	—	Н	Н	М
Al^{3+}	Р	—	Р	М	Р	Р	Н	Н	+	Р
Ba^{2+}	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Н	Р	Н
Ca^{2+}	Р	Н	Р	Н	Р	Р	М	Н	Р	М
Fe^{2+}	Р	Н	Р	Р	—	Р	Н	Н	Н	Р
Cu^{2+}	Р	Н	Р	М	Р	Р	Н	Н	Н	Р
Fe^{3+}	Р	—	Р	Н	—	Р	Н	Н	+	Р
K^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Li^+	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	М	Р	Р
Mg^{2+}	Р	М	Р	М	Р	Р	Н	Н	Н	Р
NH_4^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
Na^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ni^{2+}	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р
Pb^{2+}	М	Н	М	М	М	Р	Н	Н	Н	Н
Zn^{2+}	Р	Н	Р	М	Р	Р	Н	Н	Н	Р

Примечание. Обозначения Р — хорошо растворимый, М — малорастворимый, Н — практически нерастворимый, (+) — полностью разлагающийся в воде, (—) — не существует.

Таблица 8. **Константы ионизации оснований (K)**

Основание	Формула	K_b
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	(III) $1,38 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Гидроксид железа (II)	$Fe(OH)_2$	(II) $1,3 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид железа (III)	$Fe(OH)_3$	(II) $1,82 \cdot 10^{-11}$ (III) $1,35 \cdot 10^{-12}$

Таблица 9. **Стандартные электродные потенциалы E°_{298} некоторых систем в водных растворах**

Полуреакция	E°_{298}
$Li^+ + \bar{e} = Li$	−3,05
$K^+ + \bar{e} = K$	−2,93
$Rb^+ + \bar{e} = Rb$	−2,93
$Cs^+ + \bar{e} = Cs$	−2,92
$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	−2,87
$Na^+ + \bar{e} = Na$	−2,71
$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	−2,36
$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	−1,66
$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$	−0,83
$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	−0,76
$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	−0,44
$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	−0,41
$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	−0,25
$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0,00
$Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn$	0,15
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + H_2O$	0,22
$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	0,34
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = S + 4H_2O$	0,36
$O_2 + 2H_2O + 2\bar{e} = 4OH^-$	0,40
$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$	0,54
$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	0,77
$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} = NO_2 + H_2O$	0,78
$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	0,799
$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} = HNO_2 + H_2O$	0,94
$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO + 2H_2O$	0.96

Продолжение

Полуреакция	E°_{298}
$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	1,09
$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$	1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	1,36
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	2,87

Таблица 10. **Относительная электроотрицательность (ОЭО) некоторых элементов**

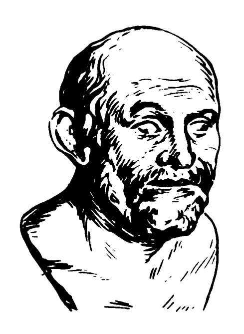
Элемент	ОЭО	Элемент	ОЭО	Элемент	ОЭО	Элемент	ОЭО
Li	1,0	Na	0,9	K	0,8	Rb	0,8
Be	1,5	Mg	1,2	Ca	1,0	Sr	1,0
B	2,0	Al	1,5	Sc	1,3	In	1,3
C	2,5	Si	1,8	Ge	1,7	Sn	1,7
N	3,0	P	2,1	As	2,0	Sb	1,8
O	3,5	S	2,5	Se	2,4	Te	2,1
F	4,0	Cl	3,0	Br	2,8	I	2,6

Таблица 11. **Некоторые кислотно-основные индикаторы**

Кислотно-основные индикаторы представляют собой вещества, способные существовать в двух формах — кислотной и основной, имеющих разную окраску.

Название	Интервал pH изменения окраски	Окраска кислотной формы	Окраска основной формы
Лакмус	7—8	Красная	Голубая
Метиловый оранжевый	3—4	Красная	Желтая
Фенолфталеин	8—10	Бесцветная	Красная

УЧЕНЫЕ-ХИМИКИ, ВНЕСШИЕ СВОЙ ВКЛАД В РАЗВИТИЕ ХИМИИ



Демокрит (ок. 460—370 до н. э.) — древнегреческий ученый, крупнейший представитель античной атомистики. Признавал вечность материи. Полагал, что сочетание атомов образует бесчисленное множество вещей. Свои представления о возникновении и развитии мира изложил в сочинении «Малый диакосмос».



Аристотель (384—322 до н. э.) — древнегреческий философ и естествоиспытатель. Учился в Афинах в Академии Платона. Был воспитателем Александра Македонского. Аристотель оказал огромное влияние на развитие науки. Его сочинения охватывают все отрасли тогдашних знаний.



Авиценна, настоящее имя Али ал-Хусеин Ибн Сина (ок. 980—1037) — ученый, врач. В сочинениях «Книга исцеления», «Книга указаний и наставлений» содержатся его естественно-научные воззрения. Отвергал бытовавшее в то время представление о превращении металлов. Он писал, что не во власти алхимиков «вызывать истинные изменения природы металлов... Я считаю это невозможным, так как нет пути для превращения одного металла в другой».



Теофраст Парацельс, настоящее имя Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493—1541) — немецкий врач и естествоиспытатель. Один из основателей ятрохимии. Его можно назвать также основателем фармацевтической химии. Он способствовал внедрению химических препаратов в медицину. Обогатил химию сведениями о многих химических соединениях (мышьяка, сурьмы, ртути, минеральных кислотах, винном спирте и пр.), автор множества трудов.



Агрикола Гергиус (1494—1555) — немецкий металлург и минералог. В труде «12 книг о металлах» описал методы извлечения металлов из руд. Разработал способы переработки медных, серебряных и свинцовых руд. Описал получение селитры, квасцов, поваренной и других солей, а также производство стекла.



Роберт Бойль (1627—1691) — английский химик и физик. Им сформулирован один из газовых законов (закон Бойля — Мариотта). Способствовал развитию химии как науки. Сформулировал научное определение химического элемента.

Бойль считал, что наука должна приносить пользу производству. Он писал: «Химики видели свою задачу в приготовлении лекарств, в получении и превращении металлов. Я рассматриваю химию с совершенно иных позиций, не как врач или алхимик, но как философ. Если бы люди интересы истинной науки принимали к сердцу ближе, чем свои личные интересы, то нетрудно было бы доказать, что они оказали бы величайшую услугу миру, посвяти они все свои силы производству».



Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765) — академик Петербургской Академии наук. Его творчество отличалось исключительной широтой интересов и глубиной проникновения в тайны природы. Его исследования относятся к химии, физике, математике, науке о Земле, астрономии. Он писал: «Изучение химии имеет двоякую цель: одна — усовершенствование естественных наук, другая — умножение жизненных благ. Последняя цель ... особенно же в настоящем и предыдущих веках, достигла хороших успехов, первая же ... почти что не обогатила философского познания природы».



Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794) — французский химик. Член Парижской Академии наук. Один из основоположников современной химии. Ввел в химию количественные методы исследования. Выяснил роль кислорода в процессах горения, при обжиге металлов и тем самым опроверг теорию флогистона. Доказал, что дыхание подобно горению и является главным источником теплоты в живом организме. Предложил современную химическую номенклатуру.



Дальтон Джон (1766—1844) — английский физик и химик, член Лондонского королевского общества, многих академий наук и научных обществ. Создатель химического атомизма. Установил закон кратных отношений, ввел понятие относительной атомной массы и составил первую таблицу относительных атомных масс водорода, азота, углерода, серы и фосфора, приняв за единицу атомную массу водорода. Он определил относительную молекулярную массу воды, аммиака, оксидов углерода и азота. Открыл газовые законы, названные его именем.



Амедео Авогадро (1776—1856) — итальянский физик и химик. Заложил основы молекулярной теории. Открыл один из основных законов стехиометрии. Именем Авогадро названа универсальная постоянная — число частиц (атомов, молекул, ионов) в 1 моль вещества. Впервые правильно вычислил атомную массу кислорода, углерода, азота, хлора и других элементов. Установил точный состав молекул некоторых веществ (воды, водорода, кислорода, азота, аммиака, оксидов азота, хлора, мышьяка, сурьмы), соединений щелочных и щелочно-земельных металлов, метана, этилового спирта, этилена.



Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850) — французский химик и физик, член Парижской Академии наук и ее президент. Иностранный почетный член Петербургской Академии наук. Он установил два газовых закона, названных его именем. Внес вклад в изучение галогенов, фосфорных кислот, щелочных металлов. Впервые построил кривые зависимости растворимости солей в воде от температуры. Усовершенствовал производство серной кислоты.



Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848) — шведский химик и минералог. Член Академии наук в Стокгольме и ее президент, иностранный член Петербургской Академии наук. Исследовал состав веществ, определил атомные массы 45 химических элементов, разработал систему обозначений химических элементов и формул химических соединений. Открыл церий, селен, торий. Получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал и цирконий. Ввел понятия «катализ» и «каталитическая активность». Своими работами и «Учебником химии» способствовал распространению химической науки.



Гесс Герман Иванович (1802—1850) — академик Петербургской Академии наук. Один из основоположников термохимии. Открыл один из основных законов термохимии (закон Гесса). Исследовал и открыл ряд минералов. В его честь теллурид серебра назван гесситом. Автор учебника «Основания чистой химии».



Зинин Николай Иванович (1812—1880) — академик Петербургской Академии наук. Его научные исследования посвящены органической химии. Он открыл метод получения ароматических нитросоединений. Осуществленный им синтез анилина послужил основой развития анилинокрасочной промышленности.

Н. И. Зинин и А. М. Бутлеров — создатели знаменитой Казанской школы химиков.

Н. И. Зинин был первым президентом Русского химического общества. Ныне оно называется «Химическое общество имени Д. И. Менделеева». Его секция юных химиков совместно с Министерством образования проводит химические олимпиады и школы юных химиков.



Бутлеров Александр Михайлович (1828—1886) — академик Петербургской Академии наук. Блестящий экспериментатор, синтезировал ряд органических соединений. Создал теорию химического строения. Согласно этой теории свойства веществ зависят не только от состава, но и от порядка соединения атомов друг с другом и их взаимного влияния. Объяснил явление изомерии. Работы Бутлерова определили развитие целенаправленного химического синтеза.



Фридрих Август Кекуле (1829—1896) — немецкий химик-органик. Его научные интересы были в области теории органической химии и органического синтеза. Он показал, что углерод четырехвалентен и его атомы могут соединяться в цепи; предложил циклическую структурную формулу бензола.

Ф. А. Кекуле был Президентом Немецкого химического общества.



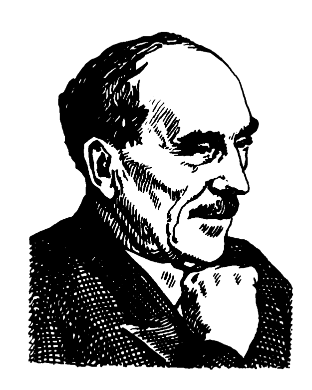
Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) — ученый-энциклопедист. Наиболее полную характеристику Д. И. Менделееву дал профессор Л. А. Чугаев: «Гениальный химик, первоклассный физик, плодотворный исследователь в области гидродинамики, метеорологии, геологии, в различных отделах химической технологии (взрывчатые вещества, нефть, учение о топливе и др.) и других сопредельных с химией и физикой дисциплинах, глубокий знаток химической промышленности, ... оригинальный мыслитель в области учения о народном хозяйстве...»



Александр Евгеньевич Ферсман (1883—1945) — академик АН СССР. Один из основоположников геохимии. Изучал месторождения полезных ископаемых в Хибинах, Каракумах, Забайкалье, Урале. На Кольском полуострове открыл богатейшие залежи апатитов для промышленности фосфорных удобрений. Дал геохимическое описание европейской части России. Был крупнейшим знатоком драгоценных камней. Автор многих популярных книг по геохимии и минералогии, истории драгоценных камней. В его честь названы некоторые минералы.



Владимир Иванович Вернадский (1863—1945) — химик, минералог, кристаллограф. Академик Академии наук СССР и член многих академий и научных обществ. Основоположник геохимии, биогеохимии, радиогеохимии. Исследовал строение силикатов, геохимию редких и рассеянных элементов, роль живых организмов в геохимических процессах. Изучал состав земной коры, океанов, атмосферы. Предсказывал, что человек «получит в свои руки атомную энергию», напоминал об ответственности ученых за последствия своих открытий. Он создал учение о биосфере и ее эволюции, о воздействии человека на окружающую среду и преобразовании биосферы в ноосферу (сферу разума).



Николай Николаевич Семенов (1896—1986) — физико-химик, академик Академии наук СССР, член многих иностранных академий. За исследование механизма химических реакций ему присуждена Нобелевская премия. В речи Нобелевского лауреата он говорил: «Дальнейшей задачей химии является создание возможностей рационального управления скоростью и направлением химического превращения. К сожалению, в этом отношении химия и химическая промышленность отстают от радиотехники, электроники, атомной техники и т. д., где технологические процессы в значительно большей мере основаны на теоретическом предвидении и расчете. Теория цепных реакций намечает первоначальные пути подхода к этому вопросу».

ПРЕДМЕТНО-ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Реакции с изменением степеней окисления элементов

Химическая кинетика.
Скорость и механизм химических реакций

Химия и химическая технология

Химия окружающей среды

Химическая экология

Учебное издание

Ахметов Наиль Сибгатович

ХИМИЯ

Учебник для 10—11 классов
общеобразовательных учреждений

Зав. редакцией *Е. К. Липкина*
Редакторы *Т. В. Литвиненко, О. В. Юрченко*
Художники *И. Р. Обросков, Т. Я. Демина*
Художественные редакторы *И. В. Короткова, А. П. Присекина*
Технические редакторы *Р. С. Невретдинова, С. С. Якушкина*
Корректор *Т. С. Крылова*

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93—953000. Изд. лиц. № 010001 от 10.10.96. Подписано к печати с диапозитивов 27.12.99. Формат 60×90[1]/16. Бумага офсетная № 1. Гарнитура Литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 16+0,31 форзац. Усл. кр.-отт. 33,56. Уч.-изд. л. 15,27+0,38 форзац. Тираж 20 000 экз. Заказ № 21.

Государственное унитарное предприятие ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. 127521, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Государственное унитарное предприятие Смоленский полиграфический комбинат Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. 214020, Смоленск, ул. Смольянинова, 1.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

(ТАБЛИЦА С ДЛИННЫМИ ПЕРИОДАМИ)

ПЕРИОДЫ	I главная подгруппа	II главная	III побочная	IV побочная	V побочная	VI побочная	VII побочная	VIII побочная			I побочная	II побочная	III главная	IV главная	V главная	VI главная	VII главная	VIII главная подгруппа
1	1 1,008 2,1 H ВОДОРОД																	2 4,003 He ГЕЛИЙ
2	3 6,94 1,0 Li ЛИТИЙ	4 9,01 1,5 Be БЕРИЛЛИЙ											5 10,81 2,0 B БОР	6 12,01 2,5 C УГЛЕРОД	7 14,007 3,0 N АЗОТ	8 15,999 3,5 O КИСЛОРОД	9 18,998 4,0 F ФТОР	10 20,18 Ne НЕОН
3	11 22,989 0,9 Na НАТРИЙ	12 24,31 1,2 Mg МАГНИЙ											13 26,98 1,5 Al АЛЮМИНИЙ	14 28,09 1,8 Si КРЕМНИЙ	15 30,97 2,1 P ФОСФОР	16 32,06 2,5 S СЕРА	17 35,45 3,0 Cl ХЛОР	18 39,95 Ar АРГОН
4	19 39,10 0,8 K КАЛИЙ	20 40,08 1,0 Ca КАЛЬЦИЙ	21 44,96 1,3 Sc СКАНДИЙ	22 47,90 1,5 Ti ТИТАН	23 50,94 1,6 V ВАНАДИЙ	24 51,996 1,6 Cr ХРОМ	25 54,94 1,5 Mn МАРГАНЕЦ	26 55,85 1,8 Fe ЖЕЛЕЗО	27 58,93 1,8 Co КОБАЛЬТ	28 58,71 1,8 Ni НИКЕЛЬ	29 63,54 1,9 Cu МЕДЬ	30 65,37 1,6 Zn ЦИНК	31 69,72 1,6 Ga ГАЛЛИЙ	32 72,59 1,8 Ge ГЕРМАНИЙ	33 74,92 2,0 As МЫШЬЯК	34 78,96 2,4 Se СЕЛЕН	35 79,91 2,8 Br БРОМ	36 83,80 Kr КРИПТОН
5	37 85,47 0,8 Rb РУБИДИЙ	38 87,62 1,0 Sr СТРОНЦИЙ	39 88,91 1,3 Y ИТТРИЙ	40 91,22 1,4 Zr ЦИРКОНИЙ	41 92,91 1,6 Nb НИОБИЙ	42 95,94 1,8 Mo МОЛИБДЕН	43 [99] 1,9 Tc ТЕХНЕЦИЙ	44 101,07 2,2 Ru РУТЕНИЙ	45 102,91 2,2 Rh РОДИЙ	46 106,4 2,2 Pd ПАЛЛАДИЙ	47 107,87 1,9 Ag СЕРЕБРО	48 112,40 1,7 Cd КАДМИЙ	49 114,82 1,7 In ИНДИЙ	50 118,69 1,8 Sn ОЛОВО	51 121,75 1,9 Sb СУРЬМА	52 127,60 2,1 Te ТЕЛЛУР	53 126,90 2,5 I ИОД	54 131,30 Xe КСЕНОН
6	55 132,91 0,7 Cs ЦЕЗИЙ	56 137,34 0,9 Ba БАРИЙ	57* 138,91 1,1 La ЛАНТАН	72 178,49 1,3 Hf ГАФНИЙ	73 180,95 1,5 Ta ТАНТАЛ	74 183,85 1,7 W ВОЛЬФРАМ	75 186,2 1,9 Re РЕНИЙ	76 190,2 2,2 Os ОСМИЙ	77 192,2 2,2 Ir ИРИДИЙ	78 195,09 2,2 Pt ПЛАТИНА	79 196,97 2,4 Au ЗОЛОТО	80 200,56 1,9 Hg РТУТЬ	81 204,37 1,8 Tl ТАЛЛИЙ	82 207,19 1,8 Pb СВИНЕЦ	83 208,98 1,9 Bi ВИСМУТ	84 209 2,0 Po ПОЛОНИЙ	85 [210] 2,2 At АСТАТ	86 [222] Rn РАДОН
7	87 [223] 0,7 Fr ФРАНЦИЙ	88 [226] 0,9 Ra РАДИЙ	89** [227] 1,1 Ac АКТИНИЙ	104 [261] Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	105 [262] Db ДУБНИЙ	106 [263] Sg СИБОРГИЙ	107 [264] Bh БОРИЙ	108 [265] Hs ХАССИЙ	109 [266] Mt МЕЙТНЕРИЙ									

Свойства оксидов:

- основные
- амфотерные
- кислотные
- Благородные газы

Атомная масса / Порядковый номер	
7 14,007	
3,0 N	Символ
АЗОТ	Название

Порядковый номер — 7; Атомная масса — 14,007; Электроотрицательность — 3,0; Символ — N; Название — АЗОТ

* ЛАНТАНОИДЫ

6	58 140,12 1,1 Ce ЦЕРИЙ	59 140,91 1,1 Pr ПРАЗЕОДИМ	60 144,24 1,2 Nd НЕОДИМ	61 [147] Pm ПРОМЕТИЙ	62 150,35 1,2 Sm САМАРИЙ	63 151,96 Eu ЕВРОПИЙ	64 157,25 1,1 Gd ГАДОЛИНИЙ	65 158,92 1,2 Tb ТЕРБИЙ	66 162,50 Dy ДИСПРОЗИЙ	67 164,93 1,2 Ho ГОЛЬМИЙ	68 167,26 1,2 Er ЭРБИЙ	69 168,93 1,2 Tm ТУЛИЙ	70 173,04 1,1 Yb ИТТЕРБИЙ	71 174,97 1,2 Lu ЛЮТЕЦИЙ

** АКТИНОИДЫ

7	90 232,04 1,3 Th ТОРИЙ	91 [231] 1,5 Pa ПРОТАКТИНИЙ	92 238,03 1,7 U УРАН	93 [237] 1,3 Np НЕПТУНИЙ	94 [242] 1,3 Pu ПЛУТОНИЙ	95 [243] 1,3 Am АМЕРИЦИЙ	96 [247] Cm КЮРИЙ	97 [247] Bk БЕРКЛИЙ	98 [251] Cf КАЛИФОРНИЙ	99 [254] Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 [253] Fm ФЕРМИЙ	101 [256] Md МЕНДЕЛЕВИЙ	102 [254] (No) НОБЕЛИЙ	103 [257] Lr ЛОУРЕНСИЙ

Новый курс для средней школы, отличающийся оригинальной авторской концепцией.

Методический аппарат позволяет преодолеть механическое заучивание учебного материала.

Полностью отвечает образовательным стандартам.

Входит в Федеральный перечень Министерства образования Российской Федерации.

В комплект данного курса входят:

✔ Учебник (Химия 10-11)
Автор **Н. С. Ахметов**

Рабочая тетрадь
Автор **Н. С. Ахметов**

ISBN 5-09-008127-1

9 785090 081276

• Просвещение •